



Caractérisation de nanostructures de Fe élaborées sur substrat isolant LaAlO_3 : expériences et simulation

Mohamed Zanouni

► To cite this version:

Mohamed Zanouni. Caractérisation de nanostructures de Fe élaborées sur substrat isolant LaAlO_3 : expériences et simulation. Physique [physics]. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université Abdelmalek Essaadi (Tanger, Maroc). Faculté des Sciences et Techniques, 2015. Français. NNT: 2015MULH9638 . tel-01362453

HAL Id: tel-01362453

<https://theses.hal.science/tel-01362453>

Submitted on 8 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Abdelmalek Essaadi
Faculté des Sciences et Techniques Tanger
Centre d'Etudes Doctorales :
« Sciences et Techniques de l'Ingénieur »



Université de Haute Alsace
Ecole Doctorale ED 182
« Physique et Chimie Physique »

THESE DE DOCTORAT
en cotutelle internationale

pour l'obtention du titre de

Docteur en Sciences et Techniques de l'Ingénieur (Maroc)

et de

Docteur de l'Université de Haute Alsace (France)

Discipline : Physique.

Spécialité : Physique des Matériaux.

Par :

ZANOUNI Mohamed

**Caractérisation de nanostructures de Fe élaborées sur substrat isolant
 LaAlO_3 : expérience et simulation**

Soutenue le 11/09/2015 à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger devant le Jury composé de :

<i>Pr. Mohammed ADDOU</i>	<i>FST de Tanger. Maroc</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. Mohamed BENAÏSSA</i>	<i>Université Mohammed V. Maroc</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Abdessamad AOUNI</i>	<i>FST de Tanger. Maroc</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Hamid OUGHADDOU</i>	<i>Université Paris-Sud. France</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Jean-Luc BISCHOFF</i>	<i>Université de Haute Alsace. France</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. Didier SEBILLEAU</i>	<i>Université de Rennes. France</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Mustapha DIANI</i>	<i>FST de Tanger. Maroc</i>	<i>Co-Directeur</i>
<i>Dr. Didier DENTEL</i>	<i>Université de Haute Alsace. France</i>	<i>Co-Directeur</i>

Remerciements

Ce travail a été effectué en cotutelle entre l'Université Abdelmalek Assadi – Faculté des Sciences et Techniques à Tanger (Maroc) et l'Université Haute Alsace – Faculté des Sciences et Techniques à Mulhouse (France). La partie expérimentale a été réalisée à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR CNRS UHA 7361) au sein de l'équipe "MBE Semiconducteurs Isolant" sous la direction de Didier Dentel. La partie simulation a été effectuée au sein du Laboratoire des Matériaux et Valorisation des Ressources à la FST de Tanger sous la direction du Professeur Mustapha Diani.

Mes remerciements s'adressent à Cathie Vix, directrice de l'IS2M et au Professeur Jamal Brigui, directeur du laboratoire MVRs de m'avoir permis de réaliser ce travail dans leurs laboratoires respectifs.

Avant tout, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Messieurs Mohammed Benaïssa, professeur à la faculté des Sciences à Rabat, à Abdessamad Aouni, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques à Tanger et à Hamid Oughaddou, professeur à l'Institut des Sciences Moléculaires à Orsay-France pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs remarques pertinentes vis à vis du manuscrit. J'adresse également tous mes remerciements au professeur Mohammed Addou, doyen de la Faculté des Sciences et Techniques à Tanger, pour avoir présidé le Jury de thèse. Je remercie vivement le professeur Jean-Luc Bischoff, vice-président chargé de la recherche à l'Université Haute Alsace, et Monsieur Didier Sébilleau, directeur de recherche à l'Institut de Physique de Rennes - France, pour leur participation au jury de thèse.

Toute ma reconnaissance va en premier lieu à Mustapha Diani et Didier Dentel, qui ont encadré mon travail de thèse. Je les remercie pour la formation scientifique qu'ils m'ont apportée en photoémission, sur l'environnement ultravide, ainsi que sur l'ensemble des connaissances qu'ils m'ont transmises en physique des surfaces, et en physique du solide plus généralement. J'ai pu bénéficier, au cours de ces années, d'un encadrement d'une rare qualité. Ces grands « Bonhommes » sont de vrais puits de science, possédant une intuition physique remarquable, et surtout, sont deux personnes foncièrement humaines faisant preuve d'une grande modestie. Je leur suis et leur serai toujours reconnaissant et je ne les remercierai jamais assez pour leur disponibilité et leur écoute. Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité de mes encadrants. Je suis vraiment reconnaissant envers mes deux « Chefs ».

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur Jean-Luc Bischoff, responsable du groupe " MBE Semiconducteurs Isolant" au sien duquel j'ai réalisé mes expériences. Je le remercie pour toute l'aide qu'il m'a apportée, pour ses remarques et ses analyses scientifiques qui m'ont permis d'avancer dans mon sujet de thèse.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Mickaël Derivaz. Son aide, dès mon arrivée à l'IS2M, m'a permis de me familiariser rapidement avec le dispositif expérimental et d'acquérir une bonne compétence en matière d'ultravide et sur les techniques d'analyses in-situ. Son encouragement et sa gentillesse m'ont apporté un réel soutien moral.

Merci aussi à Didier Sébilleau de l'Institut de Physique de Rennes (IPR) d'avoir permis d'effectuer deux stages (4 mois) au sien de son équipe, d'avoir pris le temps de m'expliquer la diffusion multiple et surtout de me familiariser avec le programme MsSpec. J'ai beaucoup apprécié ses grandes compétences et sa rigueur scientifique. Sa direction en simulation été pour moi une grande chance car elle m'a permis de beaucoup progresser. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa gentillesse et sa disponibilité soit lors de mes deux séjours à l'IPR mais également sur Skype et par e-mail. Je me souviendrai toujours de cette fantastique bibliothèque.

Je remercie également Francisco M. Morales, José M. M à n u e l et Rafael Garcia (Université de Cadiz, Espagne) pour les analyses Microscopie Electronique en Transmission (TEM).

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de cette thèse. Je pense notamment à Abdelwahab Akremi et Chiraz Ben Azzouz de la Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie).

Je tiens à remercier les membres du laboratoire MVRS de Tanger ; Abdessamad Aouni et Adil Chahboun pour leur aide, leur conseils et leur soutien.

Je remercie Alban Florentin et Emmanuel Denys pour les différents services techniques qu'ils m'ont rendu lors de mes séjours à l'IS2M.

Je remercie bien sûr l'ensemble des membres du laboratoire à l'IS2M. Il serait trop long de remercier individuellement toutes les personnes, sans en oublier, je les remercie donc toutes de façon collective pour la bonne ambiance assurée durant ces années.

Je remercie également les membres de l'Institut de Physique de Rennes de m'avoir facilité l'intégration dans leur ambiance de recherche motivante.

Je tiens aussi à remercier tous les doctorants que j'ai pu côtoyer à la FST de Tanger, à l'IS2M de Mulhouse et à l'IPR de Rennes.

En dehors du laboratoire, je tiens à remercier chaleureusement mes amis de m'avoir accompagné et soutenu pendant ces années de thèse. Un merci particulier est adressé à mes

collocataires Ali et Hossien pour leur soutien et le suivi de ce travail, même sans rien y comprendre.

Je remercie affectueusement mes parents de m'avoir permis de réaliser ma scolarité dans les meilleures conditions. Je tiens à vous témoigner toute ma reconnaissance et mon amour en vous dédiant ce manuscrit qui n'aurait pu voir le jour sans l'espoir et la confiance que vous m'avez toujours accordé.

A Meryam et Anass

Sommaire

Introduction générale	2
<u>Chapitre I : Motivation et Etat de l'art</u>	6
Introduction	8
I.1 Les structures MOS et la miniaturisation	9
I.1.1 Les structures MOS	9
I.1.2 La silice : Avantages et limitations	10
I.1.3 Les différentes pistes envisagées	12
I.1.4 Les oxydes à forte constante diélectrique	13
I.1.5 Les critères de sélections de LaAlO_3	15
I.2 Technologie des mémoires MOS	16
I.2.1 Les différents types de mémoires MOS	16
I.2.1.a Mémoires volatiles	17
I.2.1.b Mémoires non-volatiles	17
I.2.2 Mémoires flash non-volatiles	18
I.2.2.a Principe de fonctionnement	18
I.2.2.b Architecture des mémoires flash non-volatiles	19
I.2.2.c Contexte économique des mémoires	20
I.2.2.d Limitations des mémoires flash non-volatiles	20
I.2.2.e Les solutions envisagées	22
I.2.3 Mémoires flash non-volatiles à nanocristaux – Motivation du travail	23
I.2 Etat de l'art de systèmes métal/oxydes high- k	25
Conclusion	26
Références du chapitre I	27
<u>Chapitre II : Généralités sur le dispositif expérimental et les techniques d'investigations</u>	32
Introduction	34
II.1 Dispositif expérimental	35
II.1.1 Description générale du bâti ultravide	35
II.1.2 Nécessité de l'ultravide	36
II.2 Techniques de préparation et de contrôle	37
II.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	37
II.2.2 Préparation du substrat	38
II.2.2.a Manipulateur et son porte échantillon	38
II.2.2.b Nettoyage de la surface	39
II.2.3 Moyens de dépôt	40
II.2.3.a Cellules à évaporation de Si et de Fe	40
II.2.3.b Canon à évaporation de Ge	41
II.2.3.c Contrôle de la vitesse de dépôt	41
II.2.3.d Principe de la balance à quartz	42
II.3 Diffraction d'électrons	43
II.3.1 Introduction – Historique	43
II.3.2 Réseau réel – Réseau réciproque	44
II.3.3 Condition de diffraction dans les réseaux réel et réciproque	46
II.4 Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED)	48
II.4.1 Principe - Intérêt	48
II.4.2 Interprétation d'un cliché de diffraction RHEED	50
II.4.3 Informations obtenues par la technique RHEED	52
II.5 Diffraction d'électrons lents (LEED)	54
II.5.1 Instrumentation et principe de la technique	54
II.5.2 Information obtenues par la technique LEED	55
II.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	55
II.6.1 Principe – Instrumentation	56

II.6.2 Description phénoménologique	57
II.6.3 Aspects énergétiques	58
II.6.4 Analyse quantitative XPS	59
II.6.5 Déplacement chimique	61
II.7 Diffraction des photoélectrons X (XPD)	61
II.7.1 Principe	61
II.7.2 Informations obtenues par l'X	63
II.8 Microscopie électronique à transmission (TEM)	63
II.8.1 Principe de la technique TEM	63
II.8.2 Informations obtenues par TEM	65
Références du chapitre II	66

Chapitre III : Caractérisation des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$ **69**

Introduction	71
III.1 Propriétés cristallographiques de LaAlO_3	72
III.2 Nettoyage des substrats massifs de LaAlO_3	73
III.2.1 Procédure de nettoyage	73
III.2.2 Analyse XPS des substrats massifs de LaAlO_3	74
III.3 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par RHEED et LEED	78
III.3.1 Caractérisation par RHEED	78
III.3.2 Caractérisation par LEED	81
III.4 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par XPD	82
III.4.1 Introduction	82
III.4.2 Détermination des facteurs de diffusion	83
III.4.3 Etude structurale par XPD de $\text{LaAlO}_3(001)$	84
III.4.3.a Caractérisation par XPD des plans (100) du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$	84
III.4.3.a.i Lanthane (La) comme atome émetteur de photoélectrons	85
III.4.3.a.ii Oxygène (O) comme atome émetteur de photoélectrons	87
III.4.3.a.iii Aluminium (Al) comme atome émetteur de photoélectrons	89
III.5 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(111)$ par RHEED et LEED	91
III.5.1 Caractérisation par RHEED	91
III.5.2 Caractérisation par LEED	94
Conclusion	95
Références du chapitre III	96

Chapitre IV : Croissance de Fe sur des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$ **101**

Introduction	103
IV.1 Croissance de Fer sur $\text{LaAlO}_3(001)$	104
IV.1.1 Etude en fonction de température de dépôt	104
IV.1.2 Croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(001)$ à 500°C	106
IV.1.2.a Etude en fonction de l'épaisseur du dépôt de Fe	106
IV.1.2.b Caractérisation chimique	107
IV.1.2.c Caractérisation structurale	114
IV.1.2.c.i Détermination de la relation d'épitaxie	114
IV.1.2.c.i.i Etude par RHEED	115
IV.1.2.c.i.ii Etude par XPD	118
IV.1.2.c.i.iii Etude par TEM	119
IV.1.2.c.ii Etude de la contrainte dans les îlots de Fe	120
IV.1.2.c.ii.i Etude par RHEED	121
IV.1.2.c.ii.ii Etude par XPD	123
IV.2 Croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(111)$	127
IV.2.1 Etude en fonction de la température de dépôt du Fer	127
IV.2.2 Etude de la croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(111)$ à 500°C	128

IV.2.3 Caractérisation chimique	131
Conclusion	134
Références du chapitre IV	135
Chapitre V : Diffraction de photoélectrons X : Théorie et code de calcul MsSpec	138
Introduction	140
V.1 Aspect théorique de diffraction de photoélectrons X (XPD)	141
V.1.1 Présentation de diffraction de photoélectron	141
V.1.2 Le modèle de diffusion simple	142
V.1.2.a Le facteur de diffusion électron – atome	144
V.1.2.b Les éléments de matrice de photoémission et les interférences dans l'état final	146
V.1.2.c Expression de l'intensité de photoémission dans le modèle de diffusion simple	147
V.1.2.d Les limitations du modèle de diffusion simple	149
V.1.3 La diffusion multiple	149
V.1.3.a Introduction	149
V.1.3.b Quelques notions de la théorie de la diffusion multiple	151
V.1.3.c Simulation des profils XPD en théorie de la diffusion multiple	154
V.2 Le code MsSpec	154
V.2.1 Vue d'ensemble de la structure du logiciel	154
V.2.2 Description des composants de logiciel	155
V.2.2.a Le code cluster_gen.f	158
V.2.2.b Le code phagen_scf.f	159
V.2.2.c Le code spec.f	159
V.3 Résultats	162
V.3.1 Choix de la méthode de calcul	162
V.3.2 Etude du rayon spectral	164
V.3.2.a Effet de la taille de l'amas sur le rayon spectral	165
V.3.2.b Effet de l'énergie cinétique sur le rayon spectral	166
V.3.3 Effet de potentiel	167
V.3.4 Effet de chemins de faible intensité	169
Conclusion	171
Références du Chapitre V	172
Conclusion générale	176

Introduction générale

Les composants utilisés en microélectronique sont basés sur l'empilement de différents matériaux. La tendance à la miniaturisation entraîne une réduction de la dimension des couches à l'échelle du nanomètre. Les propriétés de ces composants sont souvent liées à la qualité des interfaces dont l'importance est de plus en plus grande au fur et à mesure que la taille des objets diminue. Les applications ont donné naissance à la nanoélectronique, un des domaines des nanotechnologies actuellement en pleine expansion.

Les mémoires flash non volatiles à nanocristaux répondent à un besoin croissant de stockage d'informations. Ce besoin est dicté par les attentes technologiques d'un vaste public utilisateur d'ordinateurs, de téléphones portables, de clés USB ... Les mémoires sont constituées de nanostructures semiconductrices ou métalliques insérées dans une matrice isolante. La silice (SiO_2), traditionnellement utilisée comme isolant, est progressivement remplacée par des diélectriques à forte permittivité dits « high- κ », pour éviter les courants de fuite. Dans ce cadre l'utilisation de l'aluminate de lanthane (LaAlO_3), un oxyde cristallin à forte permittivité et compatible avec le silicium du fait du faible désaccord paramétrique a été privilégiée. Ainsi Hussein Mortada (Thèse UHA 2009) a étudié la croissance de nanostructures semiconductrices de Ge et de Si sur cet oxyde. Les propriétés magnétiques des nanoparticules de Fe permettent d'augmenter la capacité de stockage dans les mémoires par rapport aux nanostructures semiconductrices comme le Si ou Ge. Les mémoires associant ces deux matériaux nécessitent la réalisation de structures monolithiques complexes de type « $\text{LaAlO}_3/\text{Fe}/\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ » : c'est ici que se situe la problématique de mon travail de thèse.

Cette thèse a été effectuée en cotutelle entre l'Université Abdelmalek Assadi – Faculté des Sciences et Techniques à Tanger (Maroc) et l'Université Haute Alsace – Faculté des Sciences et Techniques à Mulhouse (France), dans le cadre d'un projet Volubilis MA/11/249. Durant cette thèse, nous avons étudié la croissance de Fe sur des substrats massifs de $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$ pour déterminer les conditions d'épitaxie. La partie expérimentale de cette thèse a été réalisée dans le groupe "MBE semiconducteur isolant" à l'Institut de Science des matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR CNRS UHA 7361). Les dépôts ont été réalisés par épitaxie par jets moléculaires, plus souvent appelée par son acronyme anglais MBE (Molecular Beam Epitaxy). C'est une technique particulièrement adaptée au contrôle des croissances dans le domaine de la monocouche. Outre les techniques de préparation MBE, le bâti ultravide du groupe dispose d'un ensemble de techniques d'analyse de surface in-situ telles que le RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction), le LEED (Low Energy

Electron Diffraction), l’XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et l’XPD (X-ray Photoelectron Diffraction). Elles seront complétées pour cette étude par une technique d’analyse ex-situ, la microscopie TEM (Transmission Electron Microscopy) à haute résolution dont l’analyse des échantillons a été réalisé à l’Université de Cadiz (Espagne) dans le cadre d’une collaboration avec l’équipe de Fransisco M. Morales. Les simulations des diagrammes de diffraction de photoélectrons X ont été effectuées à la Faculté des Sciences et Techniques à Tanger, au sien de Laboratoire de Matériaux et Valorisations des Ressources Naturelles en collaboration avec Didier Sébilleau de l’Institut de Physique de Rennes (UMR UR-CNRS 6251) chez qui j’ai également effectué de nombreux séjours dans le cadre de la cotutelle. Cette collaboration m’a également permis de participer et de m’investir dans l’installation d’un ordinateur au sein du Laboratoire de Tanger pour y apporter la compétence en théorie de diffusion électronique multiple et en simulation de diagrammes XPD.

Cette thèse est organisée en cinq chapitres :

Le **chapitre I** présente les motivations qui ont inspirées ce sujet, notamment la justification d’intégrer des matériaux high-k dans la filière silicium, l’intérêt de la croissance de Fe sur LaAlO_3 pour les mémoires flash non-volatiles à nanocristaux et, finalement l’état de l’art sur l’interface métaux/oxydes high-k.

Le **chapitre II** est consacré à la description du dispositif expérimental ultravide dans son ensemble. Nous expliquerons les moyens utilisés pour préparer nos échantillons, en particulier l’épitaxie par jets moléculaires (MBE), et les principes de base des techniques d’analyse utilisées in-situ comme la diffraction d’électrons (RHEED et LEED) et la photoémission (XPS et XPD) et ex-situ comme la microscopie électronique en transmission (TEM).

Le **chapitre III** contient les informations cristallographiques sur la structure pérovskite de LaAlO_3 (LAO). Après avoir présenté le mode de nettoyage des substrats qui conduit à des reconstructions de surface spécifiques pour les surfaces (001) et (111) du LAO, nous exposerons une caractérisation chimique par XPS des différents niveaux de cœurs des éléments de substrats. La surface $\text{LAO}(001)$ a également été caractérisée par XPD où une étude comparative entre simulation et expérience sera menée.

Le **chapitre IV** expose les résultats obtenus sur la croissance de Fe sur $\text{LAO}(001)$ et $\text{LAO}(111)$. Pour les deux surfaces du LAO, l’étude a été faite en fonction de la température de substrat et de l’épaisseur du film déposé. Pour les deux surface une étroite fenêtre de température a été mise en évidence pour la croissance cohérente du Fer sur LAO conduisant à

une unique relation d'épitaxie. Sur la face (001) nous avons encore étudié la relaxation des contraintes au sein des îlots pendant la croissance.

Le **chapitre V** présente, tout d'abord, les grandes lignes de la théorie de diffusion multiple. Les différentes composantes du code MsSpec, utilisées pour simuler les diagrammes XPD sont ensuite présentées. Enfin, un certains nombres de tests et d'approximations ont été réalisées afin d'optimiser la convergence des calculs XPD particulièrement délicate pour les éléments lourds comme le lanthane.

Nous rappellerons enfin, en conclusion, les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces études et donnerons quelques perspectives à ce travail.

Chapitre I

Motivation et Etat de l'art

Introduction

Les mémoires flash non volatiles répondent à un besoin croissant de stockage d'informations. Ce besoin est dicté par les attentes technologiques d'un vaste public utilisateur d'ordinateurs, de téléphones portables, de clés USB ... Ce besoin exige une miniaturisation de la taille des composants vers l'échelle nanométrique qui elle-même exige de reconsidérer les stratégies de développement actuelles. Si les performances des composants ont été nettement améliorées grâce à la miniaturisation, c'est aussi dû à l'utilisation de nouveaux matériaux. C'est le cas pour les diélectriques high-k dans les transistors à effet de champ MOSFET (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) qui se substituent à la silice, oxyde de grille traditionnellement utilisé. Ces améliorations technologiques ont permis de développer de nouveaux composants comme les mémoires flash non volatiles basés sur la technologie MOS (Complementary-Oxide-Semiconducteur).

Dans ce chapitre, nous allons inscrire le sujet de la thèse dans un cadre plus général lié à la miniaturisation des composants en microélectronique et à la recherche de nouveaux matériaux qui en découlent. Parmi eux, les oxydes high-k ont connu un vif intérêt au début des années 2000 avec la nécessité de remplacer la silice (SiO_2) dans les transistors CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconducteur). Dans un premier temps, nous discuterons l'intérêt des structures MOS. Puis, nous parlerons de l'aluminate de lanthane LaAlO_3 (LAO), oxyde à forte permittivité, et de sa potentialité pour remplacer la silice. Ensuite nous donnerons les différents types des mémoires à base de semiconducteurs. Ensuite, nous focaliserons sur les mémoires flash non volatiles où nous rappellerons leurs principes, leurs modes de fonctionnement, et les impératifs imposés par la miniaturisation notamment pour la substitution de la silice par un diélectrique high k. Enfin, nous fixerons l'objectif de cette thèse qui concerne plus particulièrement la croissance de nanostructures de Fe sur des substrats cristallins de LAO(001) et LAO(111).

I.1 Les structures MOS et La miniaturisation

I.1.1 Les structures MOS

L'invention du transistor bipolaire à base de germanium par Schokley en 1947 a représenté le point de départ qui a donné naissance à l'industrie des semi-conducteurs. En 1960, le premier transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) à base de silicium a été fabriqué par D. Kahng et M. Atalla à Bell Labs. L'année 1971 a vu la réalisation du premier microprocesseur par Intel entraînant ainsi le commencement de l'ère du « VLSI » (Very-Large-Scale Integration), avec l'intégration à très large échelle de composants microélectroniques pour développer des circuits et systèmes toujours plus rapides, plus denses et moins chers. Dès lors, la technologie CMOS va connaître une progression spectaculaire et constante pendant plus de quarante ans. Elle a permis la limitation de la consommation d'énergie et la réduction de la taille des composants élémentaires. Cette dernière a entraîné une augmentation des performances des circuits intégrés et la possibilité d'intégrer sur une puce de plus en plus de fonctions nouvelles élargissant ainsi en permanence les champs d'applications des puces électroniques. En effet, les structures MOS sont l'élément de base de réseaux denses adressables capables de remplir des fonctions variées telles que la détection d'image, le traitement de signaux, le stockage de données ...etc.

L'intégration de plus en plus de transistors par puce a été rendue possible grâce à la réduction de la maille élémentaire des composants électroniques et grâce à la maîtrise de procédés technologiques de plus en plus poussés. La stratégie de miniaturisation depuis 1960 a été simplement basée sur la réduction des dimensions des composants élémentaires. Concernant le MOSFET, l'épaisseur de l'oxyde de grille a été continuellement réduite de manière à augmenter le couplage capacitif entre la grille et le canal, cela afin d'augmenter le rapport des intensités des deux états passant sur bloqué (I_{ON}/I_{OFF}) du transistor.

L'évolution de cette miniaturisation est représentée par une loi empirique appelée : loi de Moore [1] qui prédit une croissance exponentielle avec en particulier le doublement du nombre de composants par unité de surface tous les 18 à 24 mois (figure I.1).

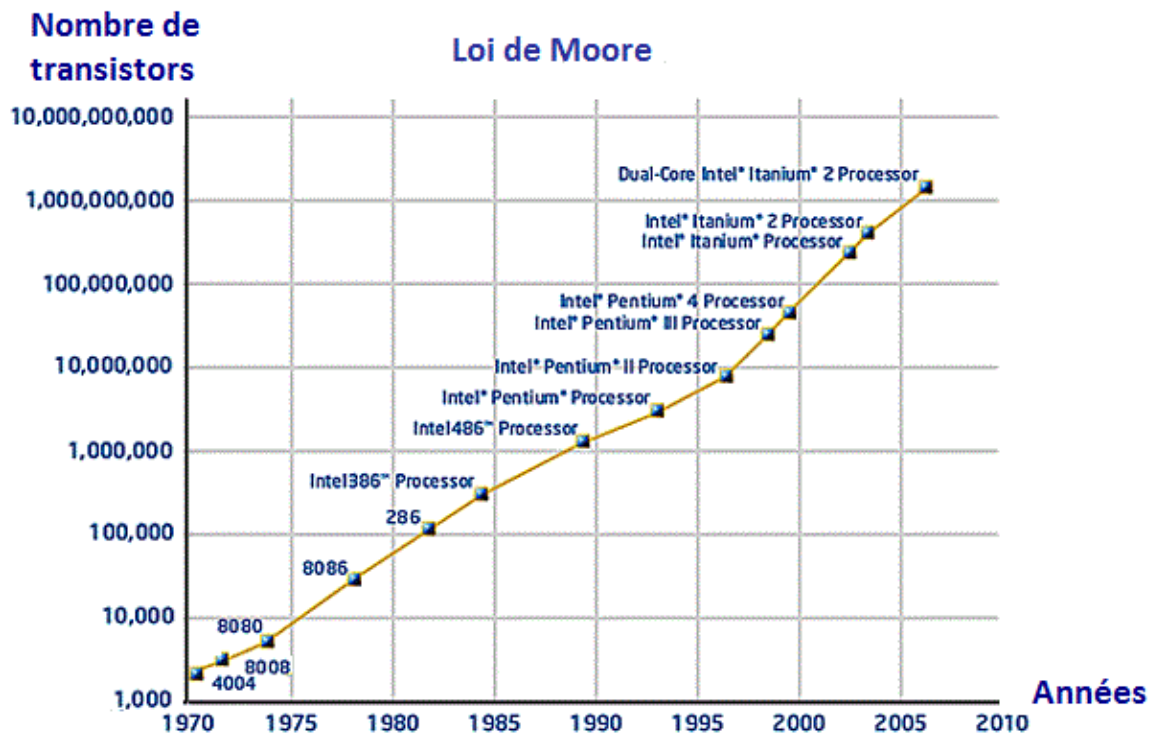


Figure I. 1 : Evolution du nombre de transistors par puce en fonction du temps.

Grâce notamment à sa simplicité de mise en œuvre, la silice (SiO_2) reste l'oxyde de grille le plus utilisé dans les structures MOS. Cependant le « downscaling » des composants l'a amené à ses limites notamment en termes de fuites par effet tunnel [2]. En général, les diélectriques sont caractérisés par leur permittivité électrique relative, notée : κ . Plus celle-ci est importante, plus l'oxyde a une capacité élevée à épaisseur constante. Le SiO_2 , avec une permittivité électrique relative κ de 3.9 est loin d'être le meilleur diélectrique de ce point de vu. On désigne par le terme high- κ les oxydes qui ont une permittivité supérieure au SiO_2 (même si on parle couramment d'high- κ pour $\kappa \geq 10$).

I.1.2 La silice : Avantages et limitations

Dans la technologie MOS, l'élément de base permettant d'isoler le canal de conduction de la grille est l'oxyde de silicium SiO_2 qui possède une faible constante diélectrique ($\kappa_{\text{SiO}_2} = 3.9$), une grande résistivité ($10^{15} \Omega \cdot \text{m}$) et des discontinuités de bandes avec le Si importantes. Depuis la naissance de la microélectronique, l'oxyde de silicium a toujours été utilisé comme matériau isolant de grille car il présente de nombreux avantages. Il est stable à haute

température ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Il présente un point de fusion élevé ($\sim 1700^{\circ}\text{C}$) et étant l'oxyde natif du substrat, il passive la surface du silicium et présente une très faible densité d'états d'interface ($D_{it} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$). Son élaboration par croissance thermique simplifie les procédés technologiques, réduisant ainsi les coûts de fabrication et permettant d'obtenir des films de SiO_2 très uniformes et d'épaisseur parfaitement contrôlée.

La réduction progressive de l'épaisseur de grille impose une augmentation de la capacité diélectrique de la grille. Cette capacité étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de SiO_2 , cette dernière doit donc être réduite. En deçà d'une certaine épaisseur, les courants de fuites qui traversent l'isolant de la structure MOS deviennent non négligeables. En effet, pour des films ultrafins de SiO_2 ($< 3 \text{ nm}$), les charges transportées peuvent franchir la barrière de potentiel formée par l'oxyde par effet tunnel [2] (figure I.2). La probabilité du transport par effet tunnel augmente de manière exponentielle lorsque l'épaisseur de la couche de SiO_2 diminue [3,4], suivant la formule :

$$J = \frac{A}{T_{ox}^2} \exp \left[-2T_{ox} \sqrt{\frac{2qm^*}{\hbar^2} \left(\phi_B - \frac{V_{ox}}{2} \right)} \right] \quad (\text{I.1})$$

Avec :

A : est une constante ;

T_{ox} : L'épaisseur physique de diélectrique ;

m^* : masse effective des électrons dans le diélectrique ;

V_{ox} : chute de tension à travers le diélectrique ;

ϕ_B : la barrière de potentiel entre le métal et le diélectrique.

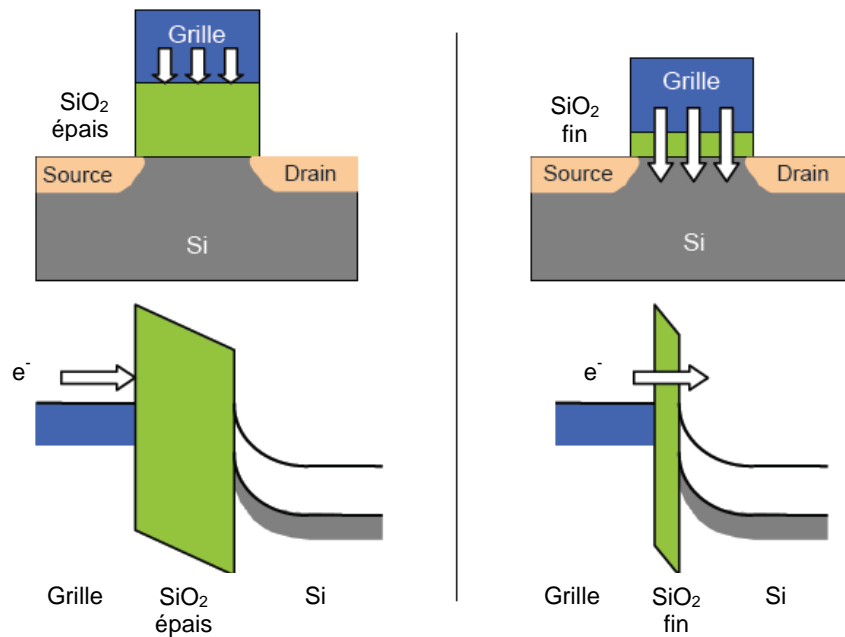


Figure I. 2 : Schéma illustrant la fuite de courant par effet tunnel en fonction de l'épaisseur de la couche de grille.

Il apparaît donc clairement que les courants de fuites constituent la principale limite à la réduction de l'épaisseur de SiO_2 .

Les problèmes de fiabilité des dispositifs sont également liés à l'épaisseur de l'oxyde. En fonctionnement, les charges traversant le MOSFET dans le canal de conduction génèrent des défauts dans la grille de SiO_2 ainsi qu'à l'interface SiO_2/Si . A partir d'une certaine densité de défauts dite « critique », il se produit un phénomène de quasi-claquage diélectrique de l'oxyde de grille entraînant la dégradation du dispositif. La réduction de l'épaisseur de la couche isolante entraîne une réduction de la tension et donc une réduction de la densité de défauts minimale nécessaire pour détruire le dispositif. Les problèmes de fiabilité sont actuellement plus limitant que les aspects liés au courant de fuite [5].

I.1.3 Les différentes pistes envisagées

La réduction de la taille des dispositifs MOS à des échelles nanométriques a été rendue possible grâce à l'exploration d'un certain nombre de pistes et de stratégies permettant de répondre au cahier des charges de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Parmi ces pistes, la première consiste à remplacer la silice par des oxydes

de grille de forte constante diélectrique (oxyde *high-k*) pour augmenter la capacité de l'oxyde C_{ox} en maintenant une épaisseur d'oxyde suffisante afin de limiter les courants de fuites;

Une deuxième piste consiste en l'utilisation de grilles métalliques (qui présentent des travaux de sorties favorables) afin de limiter la valeur des EOTs (épaisseur d'oxyde équivalent) et minimiser ainsi les tensions de seuil.

Pour une longueur de grille plus courte qu'environ 25 nm, une troisième voie consiste à modifier l'architecture conventionnelle des composants CMOS afin de maîtriser les effets parasites. De nouvelles structures sont alors envisagées, telles que le MOSFET à double ou triple grilles. La mobilité des porteurs peut alors être favorisée et, avec elle, la rapidité de transmission des données. Mais les contraintes et difficultés de réalisation sont nombreuses : en particulier l'auto-alignement des différentes grilles du transistor et les résistances d'accès au canal de conduction.

I.1.4 Les oxydes à forte constante diélectrique

Lorsque la silice (SiO_2) atteint ses limites (quelques Angströms), les courants de fuites par effet tunnel à travers l'oxyde de grille deviennent un défi à surmonter. Plusieurs solutions ont été présentées précédemment. Les oxydes nitrurés ont été une des solutions à moyen terme, les nouvelles architectures sont encore en phase d'études mais l'intégration des diélectriques *high-k* est l'une des solutions les plus simples au remplacement du SiO_2 .

Le principe est donc de remplacer le SiO_2 par un matériau de plus grande permittivité. Cela permet du point de vue électrostatique, d'obtenir une EOT plus faible comparée à l'épaisseur de l'oxyde SiO_2 , alors que l'épaisseur physique « T_{high-k} » du matériau *high-k* est plus grande

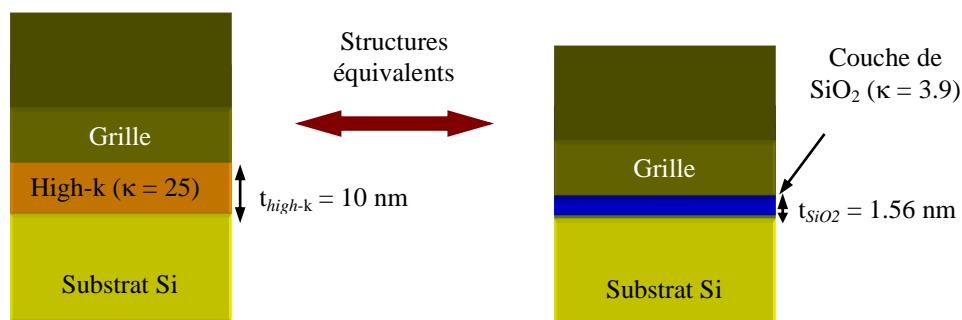


Figure I. 3 : Schéma représentative de l'épaisseur d'oxyde équivalent (EOT) pour les transistors MOSFET.

(figure I.3). A même capacité et avec un $T_{\text{high-k}}$ plus grand, le courant de fuite par effet tunnel sera donc fortement réduit. L'épaisseur physique d'oxyde équivalente est donnée par :

$$C_{\text{SiO}_2} = C_{\text{high-k}} \Leftrightarrow \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{T_{\text{SiO}_2}} = \frac{\kappa_{\text{high-k}}}{T_{\text{high-k}}} \Leftrightarrow T_{\text{SiO}_2} = \text{EOT} = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{\text{high-k}}} T_{\text{high-k}} \quad (\text{I.2})$$

Avec C_{SiO_2} et $C_{\text{high-k}}$ respectivement les capacités d'oxyde de grille avec du SiO_2 et du high-k, κ_{SiO_2} la permittivité relative du diélectrique de référence, $\kappa_{\text{high-k}}$ la permittivité du matériau high-k et $T_{\text{high-k}}$ l'épaisseur physique du diélectrique high-k.

Parallèlement au fait de posséder une permittivité diélectrique élevée, les matériaux high-k envisagés doivent satisfaire à un certain nombre de critères importants, en vue de remplacer la silice comme oxyde de grille (dans le cas de transistor MOSFET) ou comme oxyde tunnel (dans le cas des mémoires non volatiles). Les critères essentiels concernent la stabilité thermodynamique vis-à-vis du substrat d'une part et de la grille métallique d'autre part, l'existence de décalages de bords de bande de conduction et de valence avec Si suffisants. La réalisation d'une interface « oxyde high-k/métal/oxyde high-k/Si » présentant un minimum de défauts pour conserver une valeur élevée de la mobilité, ainsi que l'obtention d'un matériau présentant le minimum de défauts en volume pour éviter les décalages de tensions de bandes plates ou de tensions de seuil. Ces différents aspects sont largement documentés dans la littérature [6–8].

De nombreux oxydes sont étudiés afin de remplacer la silice (SiO_2) traditionnellement utilisée comme oxyde de grille. Ces oxydes et leurs caractéristiques sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : Les différents oxydes high-k utilisable comme diélectrique de grille.

Composés	Type de structure cristallographique	Paramètre de maille (Å)	Gap (eV)	Offsets (eV) BC - BV	Constante diélectrique
LaAlO_3	Pseudo-cubique (Pérovskite)	3.79	6.2	1.8 - 3.2	25
La_2O_3	Cubique (métastable)	11.36	5.7	-2.3	21
BaTiO_3	Cubique (Pérovskite)	4.01	2	-0.1-2.3	200-300
SrTiO_3	Cubique (Pérovskite)	3.9	3.3	-0.14-2.4	200-300

SrZrO_3	Cubique (Pérovskite)	4.15	6	1.7-3.2	12
CaZrO_3	Cubique (Pérovskite)	4.02	5.5	1.4-3.0	55
LaScO_3	Cubique (Pérovskite)	4.13	5.6	2-2.5	24-26
GdScO_3	Pérovskite	a=5.7 b=7.93 c=5.48	5.9	1.6-3.2	24
PrScO_3	Pérovskite	a=5.77 b=8.01 c=5.60	5.9	1.8-3	32
HfO_2	Orthorhombique	a=5.12 b=5.18 c=5.29	6	1.5-3.4	24

I.1.5 Critères de sélections de LaAlO_3

Nous avons porté notre choix sur l'aluminate de lanthane (LaAlO_3). Cet alliage ternaire de la famille ABO_3 ($\text{A}=\text{La}$, $\text{B}=\text{Al}$) à une structure cristallographique de type pérovskite (quasi cubique). Généralement, les critères que doit satisfaire un oxyde de grille sont de trois ordres : thermodynamiques, structuraux et électronique.

- Sur le plan thermodynamique :

Le LAO est thermodynamiquement stable à haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$) vis-à-vis du Si, mais également à l'air [13,14]. Ce caractère est très important car les procédés technologiques de fabrication des transistors MOS demandent des oxydes qui supportent des températures dépassant les 800°C .

- Sur le plan structural :

Le LAO est compatible cristallographiquement avec le Silicium car possédant un paramètre de maille proche de celui de Si. Cette propriété permet d'envisager la réalisation d'hétérostructures de couches Si/LAO/X/.../LAO (avec $\text{X}=\text{Fe}$ dans le cadre de cette thèse).

- Sur le plan électronique :

Le LAO présente un large gap ($\sim 6.2 \text{ eV}$) [10], avec des discontinuités des bandes (offsets) de valence et de conduction supérieur à 2 eV par rapport au Si.

Ceci garantit le caractère isolant de la jonction oxyde substrat en assurant une hauteur de barrière suffisante pour les électrons et les trous.

Le LAO présente une forte permittivité diélectrique de l'ordre de ~ 25 (6 fois plus que celle de $\text{SiO}_2 \sim 3.9$), assurant une réduction suffisante des dimensions.

Par ailleurs, le LAO présente également l'avantage (rare) d'être disponible en substrat massif. De plus, il combine les propriétés chimiques et électriques du La_2O_3 et de l' Al_2O_3 sans en avoir les inconvénients [11]. Le Al_2O_3 présente un large gap et une très bonne stabilité thermodynamique avec le Si, mais une faible constante diélectrique (~ 10). Par contre, le La_2O_3 présente une grande constante diélectrique (~ 30) mais est instable à l'air [12].

La combinaison de ces propriétés fait du LAO un bon candidat potentiel au remplacement de la silice.

I.2 Technologie des mémoires MOS

I.2.1 Les différents types de mémoires MOS

Au cours des trente dernières années, le marché de l'électronique s'est considérablement développé, les systèmes électroniques se sont complexifiés et les composants mémoires en sont devenus un des principaux éléments. Les technologies mémoires peuvent être classées en deux grandes catégories : Volatiles et non volatiles (figure I.4). Cette classification se fait selon leur aptitude à conserver ou non une information stockée en l'absence d'alimentation externe. En effet, les mémoires volatiles pour lesquelles l'information stockée est perdue lorsque la mémoire n'est plus alimentée et les mémoires non-volatiles pour lesquelles l'information est conservée même en l'absence d'alimentation électrique.

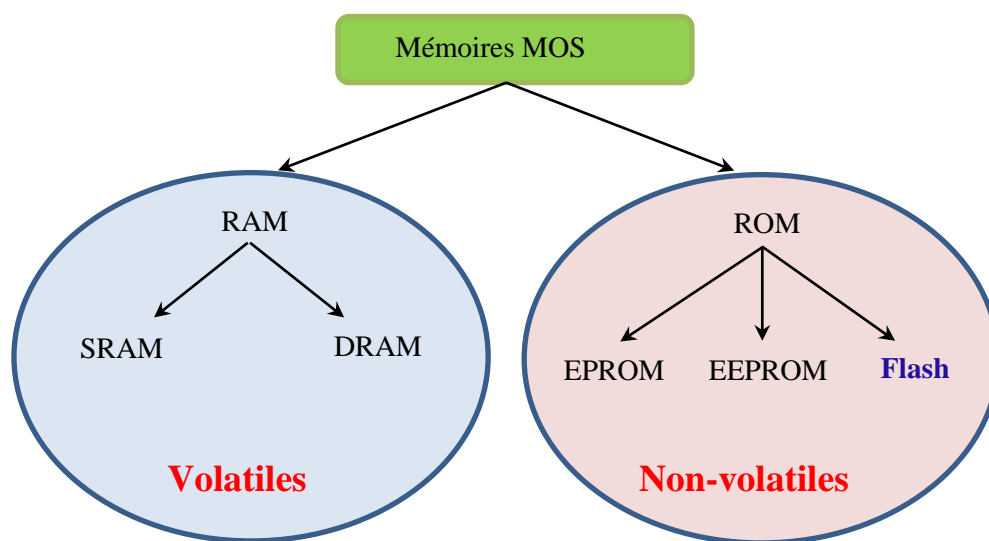


Figure I. 4 : Classification des différents types de mémoires.

I.2.1.a Mémoires volatiles

Elles sont communément appelées RAM pour « Random Access Memory », car il est possible d'accéder à n'importe quelle donnée de la mémoire de façon aléatoire. Deux types de mémoires RAM existent : SRAM et DRAM.

La **SRAM** (Static random access memory), ou mémoire statique, peut conserver l'information aussi longtemps qu'une tension est appliquée à ses bornes. Chaque bit est stocké à l'aide de bascules constituées de 6 transistors. La surface occupée par ces mémoires est donc importante. Il n'est par contre pas nécessaire de la rafraîchir régulièrement, elle consomme donc très peu de courant. Sa lecture et son écriture très rapides en font un choix judicieux pour les mémoires caches des microprocesseurs.

La **DRAM** (Dynamic random access memory), ou mémoire dynamique, doit être régulièrement rafraîchie pour conserver l'information. Elle consomme donc plus de courant que les SRAM. Cependant, elle n'est constituée que d'un transistor d'accès et d'un condensateur stockant une charge, ce qui permet d'obtenir de fortes densités d'intégration. Leur coût est ainsi réduit, et elles sont donc utilisées très largement en tant que mémoire centrale des ordinateurs. On note que le marché des DRAM est bien supérieur à celui des SRAM [13].

I.2.1.b Mémoires non-volatiles

Elles permettent de stocker l'information en l'absence d'alimentation électrique. La première mémoire non-volatile a été la **ROM** (Read Only Memory) dans laquelle les données sont écrites lors de la fabrication, par gravure, et ne peuvent pas être modifiées par la suite. Elle trouve son utilité dans les microcontrôleurs.

La **PROM** (Programmable ROM), est une évolution de la ROM dans laquelle la mémoire peut être programmée une seule fois. Son fonctionnement s'apparente à une matrice de fusibles dont on claque certains éléments selon l'information à stocker.

L'**EPROM** (Erasable PROM) est une amélioration de la PROM pour laquelle il est possible d'effacer les données par l'exposition à des rayonnements ultra-violets (UV). C'est le premier dispositif à utiliser le principe de stockage de charges dans une grille flottante. Le point mémoire est constitué d'un seul transistor.

Enfin, la **FLASH** est similaire à l'EPROM, peut tout comme l'EPROM être écrite et effacée électriquement. Son nom provient du fait qu'un secteur ou une page entière peuvent être effacés en même temps. De plus, la surface occupée est faible car le point mémoire est

constitué d'un seul transistor. Pour toutes ces raisons, les mémoires Flash sont aujourd'hui le type de mémoires non-volatiles le plus utilisé.

I.2.2 Mémoires flash non-volatiles

I.2.2.a Principe de fonctionnement

La structure des mémoires flash utilise comme base un transistor MOSFET. La seule différence par rapport au transistor MOS est qu'une couche de piégeage (stockage des électrons), appelée grille flottante, est ajoutée dans l'empilement de grille. Cette grille flottante est isolée de la grille de contrôle et du substrat par deux couches diélectriques : l'oxyde tunnel ($\sim 5 - 6$ nm) et l'oxyde de contrôle (nommé également oxyde d'interpoly) (~ 15 nm) (figure I.5 (a)).

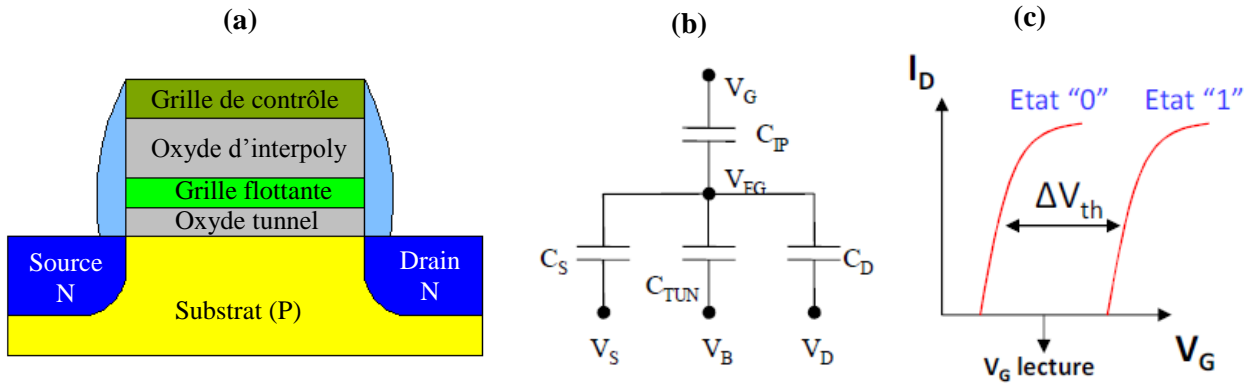


Figure I. 5 : (a) Schéma descriptif d'une mémoire flash, (b) schéma électrique associé et (c) caractéristique $I_D = f(V_G)$ d'une cellule mémoire selon son état écrit ou effacé.

Afin de stocker une information au sein d'une mémoire Flash, des électrons sont transférés et accumulés au sein de la grille flottante permettant ainsi d'induire un décalage de la tension seuil du transistor MOS ΔV_{th} qui peut être exprimé de la façon suivante :

$$\Delta V_{th} = -\frac{Q_{FG}}{C_{CG}} \quad (I.3)$$

Avec :

Q_{FG} : charge stockée dans la grille flottante ;

C_{CG} : capacité grille de contrôle et la grille flottante.

Si la grille flottante est déchargée, on dit que la cellule mémoire est en état effacé. Si la grille flottante est chargée en électrons et donc avec une tension de seuil plus élevée, la cellule mémoire est dite écrite (figure I.5 (c)). La lecture de la cellule mémoire, c'est-à-dire la

détermination de l'état dans lequel se trouve la cellule s'effectue en appliquant sur la grille une tension V_G **lecture**, comprise entre les tensions de seuil des deux états, et en mesurant le courant de drain, il est alors possible de lire l'information stockée dans la cellule mémoire. Si la cellule mémoire est effacée (Etat "0") alors le transistor constitué par la cellule est dans l'état conducteur et, si la cellule mémoire est écrite (Etat "1") alors le transistor constitué par la cellule est dans l'état bloqué.

A l'aide du modèle électrique (figure I.5 (b)), il est possible d'extraire la tension de la grille flottante :

$$V_{FG} = \frac{Q_{FG}}{C_{TOT}} + \alpha_G V_G + \alpha_D V_D + \alpha_S V_S + \alpha_B V_B \quad (I.4)$$

Avec : $\alpha_i = -\frac{C_i}{C_{TOT}}$ et $C_{TOT} = \sum_i C_i$ où $i=IP, D, S$ et TUN.

Si la source et le substrat sont connectés à la masse et si les tensions appliquées sur le drain sont faibles, le potentiel de la grille flottante vaut approximativement :

$$V_{FG} = \frac{Q_{FG}}{C_{TOT}} + \alpha_G V_G \quad (I.5)$$

D'après la formule (I.5), plus α_G est élevé, plus le potentiel de la grille flottante est proche de celui de la grille de contrôle. Le couplage de grille indique en fait la manière dont le champ électrique va se répartir entre l'oxyde de contrôle et l'oxyde tunnel. Ce coefficient doit donc être le plus grand possible pour exploiter au mieux les tensions utilisées. Typiquement ce coefficient est autour de 0.6-0.7 dans une structure standard [13].

I.2.2.b Architecture des mémoires flash non-volatiles

Il existe deux types de mémoires flash NAND et NOR [14–18] qui diffèrent par leurs applications :

La mémoire flash de type NAND possède des cellules de stockage qui sont disposées en série. En outre elle possède des capacités d'écriture et d'effacement rapides permettant une gestion aisée des fichiers de données en stockant ces dernières sous forme de " block " c'est-à-dire une unité de stockage variable, différente du bit ou de l'octet, et qui est spécifique au produit. C'est cette technologie qui est principalement utilisées dans les cartes mémoires. Elle est bien adaptée pour le stockage d'information dans les appareils numériques.

L'autre type, appelée mémoire flash NOR, a ses cellules de stockage disposées en parallèle. Elle est plus lente dans les fonctions d'écriture et d'effacement mais est aussi plus rapide dans les temps d'accès et permet une écriture au niveau du bit et de l'octet. Elle est vouée à remplacer la mémoire morte classique du BIOS.

I.2.2.c Contexte économique des mémoires

Le marché des mémoires est dominé par la DRAM et la mémoire Flash (figure I.6) [19]. Depuis le milieu des années 1990, le volume d'unités mémoires vendues a augmenté chaque année d'un pourcentage à deux chiffres [13]. Cette croissance est poussée par l'apparition sur le marché de l'électronique d'appareils consommant une quantité toujours plus importante de mémoire. En particulier, les plateformes mobiles telles que les smart phones, les tablettes numériques, sont en pleine croissance grâce notamment à la miniaturisation des composants et au développement des réseaux sans fils. Les mémoires FLASH, et en particulier les NAND, en sont les premières bénéficiaires. Le marché de ces dernières n'a cessé de progresser, gagnant un facteur 10 en 10 ans [20]. Cette hausse considérable du marché des mémoires flash est due au développement de nouvelles applications telles que le téléphone mobile dont la plupart des appareils comportent une mémoire flash de stockage interne.

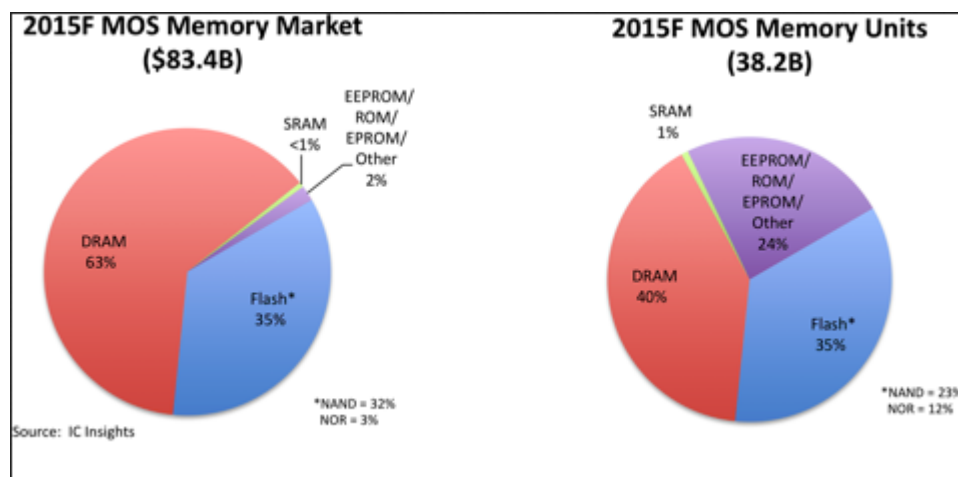


Figure I. 6 : Répartition du marché mondial des technologies mémoires en 2015.

I.2.2.d Limitations des mémoires flash non-volatiles

Les objectifs à court, moyen et long termes des acteurs de la microélectronique sont définis dans la « road map » de l'ITRS. Ce consortium, constitué d'industriels et de laboratoires académiques, établit les critères de performance et de fonctionnement des circuits intégrés de

demain et a permis à l'industrie de la microélectronique de produire régulièrement de nouvelles générations de composants, malgré les barrières technologiques qui se sont dressées régulièrement au cours de son évolution. Le tableau I.2 présente les critères requis par l'ITRS 2013 concernant les mémoires flash NAND [21]. On note la réduction drastique des dimensions des cellules mémoires pour les prochaines années. En effet, dès 2016, le nœud 14 nm (distance entre les cellules mémoires) devrait être franchi, ce qui entraîne plusieurs difficultés de développement technologique.

Tableau I. 2 : Prévisions de l'ITRS 2013 pour les mémoires flash NAND [21]. Les cases blanches représentent les solutions technologiques connues et opérationnelles, celles en jaune les solutions connues mais en cours en développements. Les cases rouges sont les points pour lesquelles aucune solution n'est connue actuellement.

Year of production	2013	2015	2016	2017	2018	2020	2022	2024	2026	2028
Planar (2D) NAND Flash uncontracted poly 1/2 pitch – F (nm)	18	15	14	13	12	12	12	12	12	12
Cell size – area factor a in multiples of F2 SLC/MLC	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3	4.0/1.3
Tunnel oxide thickness (nm)	6-7	6-7	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6
Interpoly dielectric material	ONO/ High-k	ONO/ High-k	ONO/ High-k	High-k	High-k	High-k	High-k	High-k	High-k	High-k
Interpoly dielectric thickness (nm)	11	10	9	9	9	9	9	9	9	9
Gate coupling ratio (GCR)	0.6	0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6
Control gate material	n-poly	n-poly/ Metal	n-poly/ Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal
Highest W/E voltage (V)	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17	15-17
Endurance (erase/write cycles)	1.0E+ 04	1.0E+ 04	1.0E+ 04	5.0E+ 03	5.0E+ 03	5.0E+ 03	5.0E+ 03	5.0E+ 03	5.0E+ 03	5.0E+ 03
Nonvolatile data retention (years)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Maximum number of bits per cell (MLC)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Continuer à miniaturiser les mémoires flash pose de plus en plus de difficultés. Pour des cellules de petites dimensions, des limitations de différentes natures apparaissent.

La première limitation est l'attitude d'un bon couplage entre la grille de contrôle et la grille flottante. Le premier matériau utilisé comme oxyde de contrôle était la silice (SiO_2). Ce dernier a rapidement montré ses limites du fait de sa faible constante diélectrique, donnant lieu à des courants de fuites importants. Ensuite, la technologie des mémoires flash a remplacé la silice par un autre oxyde nommé ONO (Oxyde-Nitride-Oxyde). Or, dès le nœud 14 nm, cette tri-couche a montré ces limites et n'est plus suffisamment fiable pour jouer son rôle d'isolant. Il faut donc changé le matériau. Les industriels sont tournés vers les matériaux à grande permittivité diélectrique (matériaux high-k) qui permettent de maintenir un bon couplage tout en conservant une bonne rétention de charge dans la grille flottante.

La seconde limitation est la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel. En effet, pour contrôler le canal des cellules mémoires de dimensions réduites il est nécessaire d'utiliser un oxyde tunnel de faible épaisseur. Or, il existe une épaisseur seuil en dessous de laquelle les électrons peuvent s'échapper de la grille flottante par effet tunnel.

La troisième limitation est l'effet de la réduction des dimensions sur la grille flottante où le nombre d'électrons utilisés pour stocker un bit se réduit considérablement [22].

Enfin, un autre problème majeur de la miniaturisation des cellules mémoires flash est l'augmentation des interférences entre ces dernières. En effet, un couplage capacitif peut apparaître, dû à la modification de la tension de seuil d'un transistor par la charge stockée dans une grille flottante voisine. Une certaine distance est donc nécessaire pour conserver l'intégrité de chaque cellule.

I.2.2.e Les solutions envisagées

Afin de poursuivre l'amélioration des performances et de la densité des mémoires flash, des solutions reposant sur l'utilisation de nouveaux matériaux plus performants sont actuellement à l'étude. En effet, l'intégration de matériaux à forte permittivité comme diélectrique d'interpoly est une solution intéressante pour compenser la perte de couplage. Une autre solution qui est en fait la motivation de ce travail de thèse est de remplacer le matériau de la grille flottante continue par un matériau offrant des sites de stockages discrets. Ces sites de piégeage discrets permettent de diminuer les fuites de charges dans l'oxyde tunnel et permettent donc d'envisager une réduction de son épaisseur.

I.2.3 Mémoires flash non-volatiles à nanocristaux – Motivation du travail

Les mémoires flash non-volatiles à nanocristaux au même titre que les mémoires flash conventionnelles sont basées sur une structure de type MOS. Dans ce type de structures, des nanocristaux semiconducteurs ou métalliques sont insérés dans la matrice isolante entre la grille de contrôle et l'oxyde tunnel comme représenté sur la figure I.7. Chaque nanocristal agit comme une boîte quantique, à même de stocker une charge. Ce sont des composants prometteurs qui ont vocation à remplacer les mémoires flash conventionnelles avec des grilles flottantes continues.

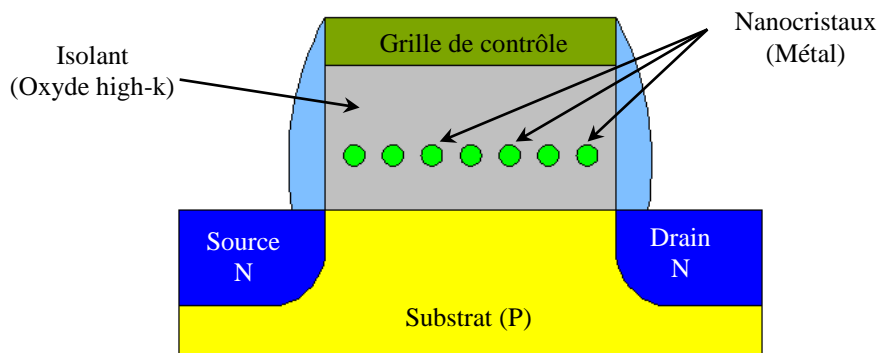


Figure I. 7 : Schéma descriptif d'une mémoire flash à sites de piégeage discrets.

Avec des nanocristaux, les problèmes de pertes de charges rencontrés dans les mémoires à grille flottante sont réduits. En effet, en cas de défauts dans l'oxyde tunnel créant un chemin de conduction pour les électrons, seuls quelques nanocristaux situés au-dessus de ce défaut, sont affectés par la fuite de charges (figure I. 8 (b)). Ce n'est pas le cas avec une grille continue où toutes les charges stockées se déchargent si un chemin de conduction est créé dans l'oxyde (figure I. 8 (a)). Ce concept permet ainsi la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel (~5 nm au lieu de 8 nm pour les mémoires à couche continue) ce qui permet d'améliorer l'efficacité de programmation en conservant la même durée de rétention (≥ 10 ans) [13]. Les injections sont plus fines et nécessitent par conséquent de plus faibles tensions. Les vitesses d'écriture et d'effacement sont plus rapides [23]. Pour toutes ces raisons, les mémoires flash à nanocristaux connaissent un intérêt croissant, attirant actuellement d'intenses recherches.

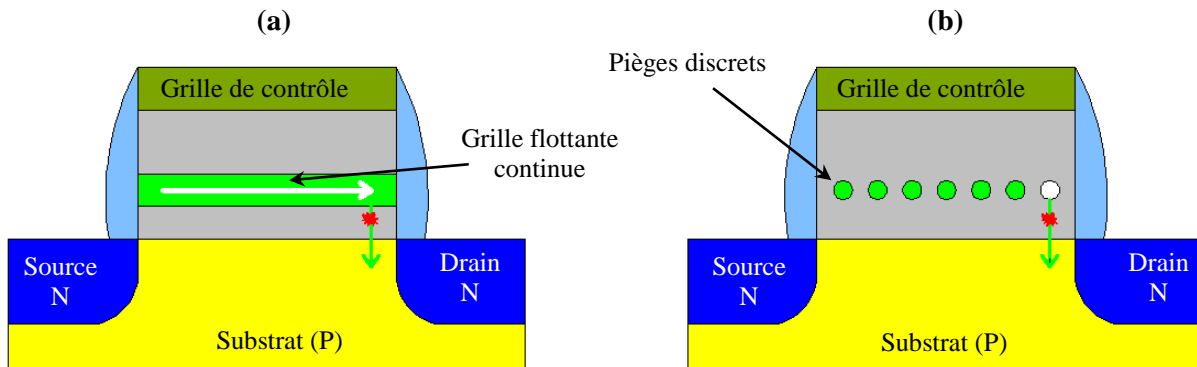


Figure I. 8 : Effets d'un chemin de conduction dans l'oxyde tunnel pour une mémoire à grille flottante continue (a) dont toute la grille flottante se décharge et une mémoire à sites de piégeage discrets (b) où seul le nanocristal situé en regard du défaut se décharge.

La plupart des études ont porté sur la fabrication des mémoires flash à nanocristaux de Silicium (Si) et de Germanium (Ge) [23–29] en raison du faible coût de fabrication (procédé compatible avec les procédés de CMOS) et une bonne rétention de charge à haute température. Cependant, les mémoires à nanocristaux de semiconducteur souffrent de deux défauts : d'abord, elles possèdent une faible fenêtre mémoire ce qui empêche la fabrication de mémoires multi-niveaux, et une dispersion en taille des nanocristaux induisant une dispersion des tensions de seuils de la mémoire. La solution est alors de changer la nature des nanocristaux, en remplaçant le matériau semiconducteur par un métal. En effet, le principal avantage des nanocristaux métalliques est leur plus grande capacité de stockage d'électrons, ainsi qu'une rétention potentiellement améliorée grâce à un travail de sortie plus important que ceux du silicium et du germanium. A ce stade, les études effectuées ont montré la possibilité de réaliser des mémoires flash non-volatiles à nanocristaux de métalliques dont l'oxyde tunnel est un oxyde high-k (jusqu'à présent HfO_2 et AlO_2) [13,30,31]. Le LaAlO_3 a rarement été utilisé comme oxyde tunnel dans les mémoires flash [32,33].

La motivation de ce travail réside donc dans la réalisation d'hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{Fe}/\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ monolithiques, susceptibles d'être utilisées comme mémoires flash non-volatiles. La réalisation de telles structures complexes nécessite la maîtrise préalable de différentes étapes de croissance : LaAlO_3/Fe , Fe/LaAlO_3 et avant l'encapsulation du métal dans une matrice de LaAlO_3 . Dans le cadre cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'interface Fe/LaAlO_3 . Pour ce faire nous avons donc entrepris une étude fondamentale sur les mécanismes de croissance initiaux du Fer sur des substrats massifs monocristallins de LaAlO_3 . La croissance de Fe a été réalisée par MBE, particulièrement bien adaptée à la

croissance de fines couches ainsi qu'au contrôle des interfaces. L'interface a pu être caractérisée in-situ du point de vue chimique et structural grâce aux techniques RHEED, LEED, XPS et XPD (une étude comparative entre l'expérience et la simulation, en utilisant le code MsSpec, a été menée). L'idée, à terme, est de transférer les connaissances obtenues vers la croissance de ces mêmes matériaux sur de fines couches de LaAlO_3 pré-déposées sur des substrats de $\text{Si}(001)$ afin de réaliser une structure monolithique complète intégrée à la technologie des mémoires flash non volatiles.

I.3 Etat de l'art de systèmes métal/oxydes high-k

Le dépôt des métaux (Fe, Co, Ni, Cr,...) sur les substrats d'oxydes high-k a été peu étudié dans la littérature. En 2002, Q. Fu et T. Wagner ont publié une étude sur la croissance de Cr sur $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO) dans laquelle ils ont signalé une croissance 3D de Cr sur STO(100) avec une relation d'épitaxie qui varie en fonction de la température. A 500°C , ils ont montré une relation d'épitaxie unique ($\text{Cr}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 001 \rangle$). Alors qu'à 700°C , une relation d'épitaxie avec deux variantes dans le plan (variante a : $\text{Cr}\langle 1-10 \rangle // \text{STO}\langle 001 \rangle$ et variante b : $\text{Cr}\langle 001 \rangle // \text{STO}\langle 001 \rangle$) a été mise en évidence [40]. Les mêmes auteurs ont publié un autre article en 2007, toujours sur la croissance de Cr sur STO(100). Cette étude fut dédiée aux propriétés chimiques de l'interface Cr/STO(100) et a montré que pour une température inférieure à 600°C , l'interface Cr/STO est abrupte avec formation de liaisons Cr-O à l'interface, alors que pour $T > 600^\circ\text{C}$, l'oxygène du substrat diffuse vers l'interface pour être lié au Cr [41]. D'autres auteurs ont étudié la croissance du Co sur l'hétérostructure $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ [42], ainsi que sur $\text{Fe}/\text{SrTiO}_3(111)$ [43]. Un autre article a été publié en 2014 par A. Kahsay et al. sur la croissance de Pt sur STO(001) et où il a été mis en évidence une transition d'un mode de croissance 2D vers un mode 3D pour une température spécifique 450°C [44]. Par ailleurs, Miyoko Tanaka a réalisé par HRTEM une étude morphologique de la croissance de Ni sur les faces (001) et (110) de STO [45]. Toutes les équipes s'accordent à dire que la croissance des métaux sur les oxydes high-k est de type 3D et que la relation d'épitaxie dépend essentiellement de la température.

La croissance directe de Fe sur les oxydes high-k a fait l'objet de très peu d'études dans la littérature. S. Brivio et al. ont étudié la croissance de Fe sur $\text{BaTiO}_3(001)$ [46] où ils se sont intéressés aux propriétés magnétoélectriques. A part la croissance des semiconducteurs sur LaAlO_3 , aucune étude n'existe, à notre connaissance sur la croissance cristalline de Fe sur LaAlO_3 .

Conclusion

Nous avons montré l'intérêt et la nécessité de remplacer la silice par un oxyde (LaAlO_3) ayant une constante diélectrique plus élevée afin d'accompagner la miniaturisation de la technologie CMOS. L'utilisation de LaAlO_3 pour fabriquer des mémoires flash non volatiles, à partir de structures monolithiques du type " $\text{LaAlO}_3/\text{Fe}/\text{LaAlO}_3/\text{Si}(00)$ ", est la motivation de ce travail. Dans ce cadre, nous proposons de mener une étude de l'interface Fe/LaAlO_3 dont la connaissance des mécanismes de croissance est indispensable avant d'envisager la réalisation de l'hétérostructure complexe de type " $\text{LaAlO}_3/\text{Fe}/\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ ".

Références du chapitre I

- [1] Moore G E and others 1965 *Cramming more components onto integrated circuits* (McGraw-Hill New York, NY, USA)
- [2] Muller D A, Sorsch T, Moccio S, Baumann F H, Evans-Lutterodt K and Timp G 1999 The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides *Nature* **399** 758–61
- [3] Yeo Y-C, King T-J and Hu C 2002 Direct tunneling leakage current and scalability of alternative gate dielectrics *Appl. Phys. Lett.* **81** 2091–3
- [4] Wilk G D, Wallace R M and Anthony J M 2001 High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations *J. Appl. Phys.* **89** 5243–75
- [5] Houssa M 2003 *High k Gate Dielectrics* (CRC Press)
- [6] Wilk G D, Wallace R M and Anthony J M 2000 Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics *J. Appl. Phys.* **87** 484
- [7] Locquet J-P, Marchiori C, Sousa M, Fompeyrine J and Seo J W 2006 High-K dielectrics for the gate stack *J. Appl. Phys.* **100** 051610
- [8] Robertson J 2000 Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **18** 1785
- [9] Kazzi M E 2007 etude par photoémission (xps & xpd) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels epitaxies sur silicium (Ecole Centrale de Lyon)
- [10] Edge L F, Schlom D G, Brewer R T, Chabal Y J, Williams J R, Chambers S A, Hinkle C, Lucovsky G, Yang Y, Stemmer S, Copel M, Holländer B and Schubert J 2004 Suppression of subcutaneous oxidation during the deposition of amorphous lanthanum aluminate on silicon *Appl. Phys. Lett.* **84** 4629–31
- [11] Shao Q-Y, Li A-D, Cheng J-B, Ling H-Q, Wu D, Liu Z-G, Ming N-B, Wang C, Zhou H-W and Nguyen B-Y 2005 Interfacial structure and electrical properties of LaAlO₃ gate dielectric films on Si by metalorganic chemical vapor deposition *Appl. Phys. A* **81** 1181–5
- [12] Edon V, Hugon M C, Agius B, Miotti L, Radtke C, Tatsch F, Ganem J J, Trimaille I and Baumvol I J R 2006 Effects of sputter deposition parameters and post-deposition annealing on the electrical characteristics of LaAlO₃ dielectric films on Si *Appl. Phys. A* **83** 289–93
- [13] Gay G 2012 *Nanocristaux pour les mémoires flash : multicouches, métalliques et organisés* (Grenoble)
- [14] Cappelletti P and Modelli A 1999 Flash Memory Reliability *Flash Memories* (Springer US) pp 399–441
- [15] Beverina B, Bergé P, Kunkel C, Moy G, Damiano A, Ferrara R and Re A 1999 Flash Memories: Market, Marketing and Economic Challenges *Flash Memories* (Springer US) pp 481–526

- [16] Casagrande G 1999 Flash Memory Testing *Flash Memories* (Springer US) pp 443–79
- [17] Micheloni R, Crippa L and Marelli A 2010 *Inside NAND Flash Memories* (Dordrecht: Springer)
- [18] Richter D 2013 *Flash Memories: Economic Principles of Performance, Cost and Reliability Optimization* (Springer)
- [19] ic insights www.icinsights.com
- [20] Postel-Pellerin J, Lalande F, Université de Provence and Section sciences 2008 *Fiabilité des mémoires non-volatiles de type flash en architectures NOR et NAND* ([S.l.]: [s.n.])
- [21] ITRS 2013 <http://www.itrs.net/2013ITRS/home2013.htm>
- [22] Molas G, DeSalvo B, Ghibaudo G, Mariolle D, Toffoli A, Buffet N, Puglisi R, Lombardo S and Deleonibus S 2004 Single Electron Effects and Structural Effects in Ultrascaled Silicon Nanocrystal Floating-Gate Memories *IEEE Trans. Nanotechnol.* **3** 42–8
- [23] Lu X B, Lee P F and Dai J Y 2005 Synthesis and memory effect study of Ge nanocrystals embedded in LaAlO₃ high-k dielectrics *Appl. Phys. Lett.* **86** 203111
- [24] Tiwari S, Rana F, Hanafi H, Hartstein A, Crabbé E F and Chan K 1996 A silicon nanocrystals based memory *Appl. Phys. Lett.* **68** 1377
- [25] De Salvo B, Gerardi C, Lombardo S, Baron T, Perniola L, Mariolle D, Mur P, Toffoli A, Gely M, Semeria M N and others 2003 How far will silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies? *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM'03 Technical Digest. IEEE International* (IEEE) pp 26–1
- [26] Muralidhar R, Steimle R F, Sadd M, Rao R, Swift C T, Prinz E J, Yater J, Grieve L, Harber K, Hradsky B and others 2003 A 6 V embedded 90 nm silicon nanocrystal nonvolatile memory *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM'03 Technical Digest. IEEE International* (IEEE) pp 26–2
- [27] Gerardi C, Molas G, Albin G, Tripiciano E, Gely M, Emmi A, Fiore O, Nowak E, Mello D, Vecchio M and others 2008 Performance and reliability of a 4Mb Si nanocrystal NOR Flash memory with optimized 1T memory cells *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International* (IEEE) pp 1–4
- [28] Jacob S, De Salvo B, Perniola L, Festes G, Bodnar S, Coppard R, Thierry J F, Pate-Cazal T, Bongiorno C, Lombardo S, Dufourcq J, Jalaguier E, Pedron T, Boulanger F and Deleonibus S 2008 Integration of CVD silicon nanocrystals in a 32 Mb NOR flash memory *Solid-State Electron.* **52** 1452–9
- [29] Gay G, Molas G, Bocquet M, Jalaguier E, Gely M, Masarotto L, Colonna J P, Grampeix H, Martin F, Brianceau P, Vidal V, Kies R, Baron T, Ghibaudo G and De Salvo B 2012 Performance and Modeling of Si-Nanocrystal Double-Layer Memory Devices With High-k Control Dielectrics *IEEE Trans. Electron Devices* **59** 933–40

-
- [30] Lee J J and Kwong D-L 2005 Metal Nanocrystal Memory With High-k Tunneling Barrier for Improved Data Retention *IEEE Trans. Electron Devices* **52** 507–11
 - [31] Singh P K, Bisht G, Hofmann R, Singh K, Krishna N and Mahapatra S 2008 Metal Nanocrystal Memory With Pt Single- and Dual-Layer NC With Low-Leakage Blocking Dielectric *IEEE Electron Device Lett.* **29** 1389–91
 - [32] Lu X B, Lee P F and Dai J Y 2006 Effects of forming gas annealing on the memory characteristics of Ge nanocrystals embedded in LaAlO₃ high-k dielectrics for flash memory device application *Thin Solid Films* **513** 182–6
 - [33] Mortada H, Dentel D, Derivaz M, Bischoff J-L, Denys E, Moubah R, Ulhaq-Bouillet C and Werckmann J 2011 Epitaxy of Si nanocrystals by molecular beam epitaxy on a crystalline insulator LaAlO₃(0 0 1) *J. Cryst. Growth* **323** 247–9
 - [34] Lu X B, Lee P F and Dai J Y 2005 Synthesis and memory effect study of Ge nanocrystals embedded in LaAlO₃ high-k dielectrics *Appl. Phys. Lett.* **86** 203111
 - [35] Lu X B, Lee P F and Dai J Y 2006 Effects of forming gas annealing on the memory characteristics of Ge nanocrystals embedded in LaAlO₃ high-k dielectrics for flash memory device application *Thin Solid Films* **513** 182–6
 - [36] Onishi K, Chang Seok Kang, Rino Choi, Hag-Ju Cho, Gopalan S, Nieh R E, Krishnan S A and Lee J C 2003 Improvement of surface carrier mobility of HfO₂/MOSFETs by high-temperature forming gas annealing *IEEE Trans. Electron Devices* **50** 384–90
 - [37] Nieh R E, Chang Seok Kang, Hag-Ju Cho, Onishi K, Rino Choi, Krishnan S, Jeong Hee Han, Young-Hee Kim, Akbar M S and Lee J C 2003 Electrical characterization and material evaluation of zirconium oxynitride gate dielectric in TaN-gated NMOSFETs with high-temperature forming gas annealing *IEEE Trans. Electron Devices* **50** 333–40
 - [38] Mortada H 2009 *Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaAlO₃* (Université de Haute Alsace-Mulhouse)
 - [39] Choi H, Chang M, Jo M, Jung S-J and Hwang H 2008 Improved Memory Characteristics of Ge Nanocrystals Using a LaAlO₃ Buffer Layer *Electrochem. Solid-State Lett.* **11** H154
 - [40] Fu Q and Wagner T 2002 Nucleation and growth of Cr clusters and films on (1 0 0) SrTiO₃ surfaces *Thin Solid Films* **420–421** 455–60
 - [41] Fu Q and Wagner T 2007 The interaction of ultrathin Cr layers with SrTiO₃(1 0 0) *Surf. Sci.* **601** 1339–44
 - [42] Ge F, Bai L, Wu W, Cao L, Wang X, Ma Y, Han S, Wang H, An X, Wang H and Shen J 2010 The controllable growth of Co–BaTiO₃ nanocomposite epitaxial film by laser molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth* **312** 2489–93
 - [43] Ohtake M, Shikada K, Kirino F and Futamoto M 2008 Epitaxial growth of Co(0 0 0 1)hcp/Fe(1 1 0)bcc magnetic bi-layer films on SrTiO₃(1 1 1) substrates *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 3096–9
-

- [44] Kahsay A, Polo M C, Ferrater C, Ventura J, Rebled J M and Varela M 2014 Growth of epitaxial Pt thin films on (0 0 1) SrTiO₃ by rf magnetron sputtering *Appl. Surf. Sci.* **306** 23–6
- [45] Tanaka M 2014 Morphological studies of Ni clusters on SrTiO₃ (0 0 1) and (1 1 0) *Appl. Surf. Sci.* **311** 324–9
- [46] Brivio S, Rinaldi C, Petti D, Bertacco R and Sanchez F 2011 Epitaxial growth of Fe/BaTiO₃ heterostructures *Thin Solid Films* **519** 5804–7

Chapitre II

Généralités sur le dispositif expérimental et les techniques d'investigations

Introduction

La préparation et l'analyse des échantillons ont été effectuées dans un bâti ultravide installé à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Dans ce chapitre, nous allons décrire l'appareillage avec lequel les expériences ont été réalisées et les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Tout d'abord, nous présenterons le dispositif ultravide avec l'exposé des différentes techniques de préparation et de contrôles de nos substrats. Nous décrirons ensuite les techniques d'analyse in-situ (RHEED, LEED, XPS et XPD) et ex-situ (TEM). Après quelques rappels de cristallographie (réseaux direct et réciproque, notions de diffraction), nous indiquerons le principe et quelques fondements théoriques de chaque technique d'analyse ainsi que les informations essentielles qu'elles apportent.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Description générale du bâti ultravide

Le dispositif expérimental utilisé lors de ce travail de thèse est représenté schématiquement dans la figure II.1 et en photos dans la figure II.2.

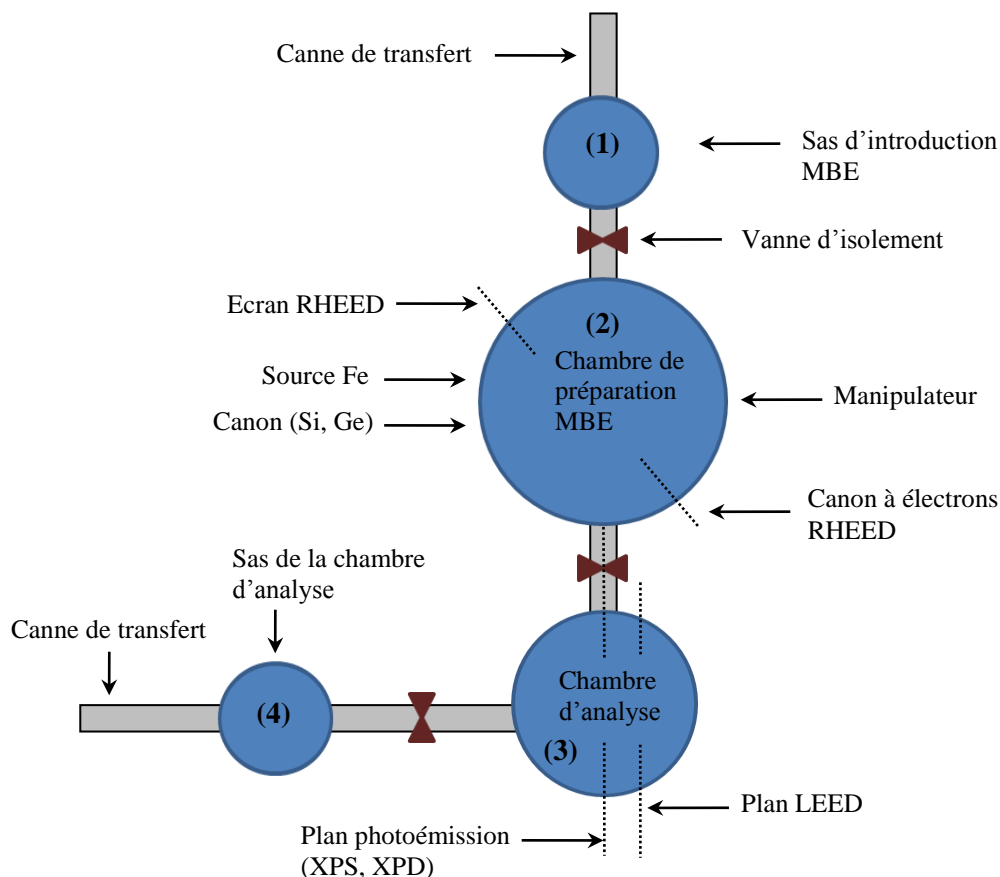


Figure II. 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

Il comporte quatre enceintes séparées par des vannes d'isolement assurant une parfaite désolidarisation des chambres les unes par rapport aux autres : deux sas d'introduction d'échantillons (1) et (4), une chambre de préparation (2) (nettoyage des échantillons, croissance épitaxiale des films et analyses RHEED) et une chambre d'analyse de surface (3) (photoémission et LEED). Elles ont été conçues au laboratoire (IS2M) et réalisées par la société MECA 2000. La pression dans les deux chambres principales est de l'ordre de 10^{-10} mbar et de l'ordre de 10^{-9} mbar dans les sas d'introduction. Le passage de l'échantillon d'une chambre à une autre est réalisé au moyen des cannes de transfert.

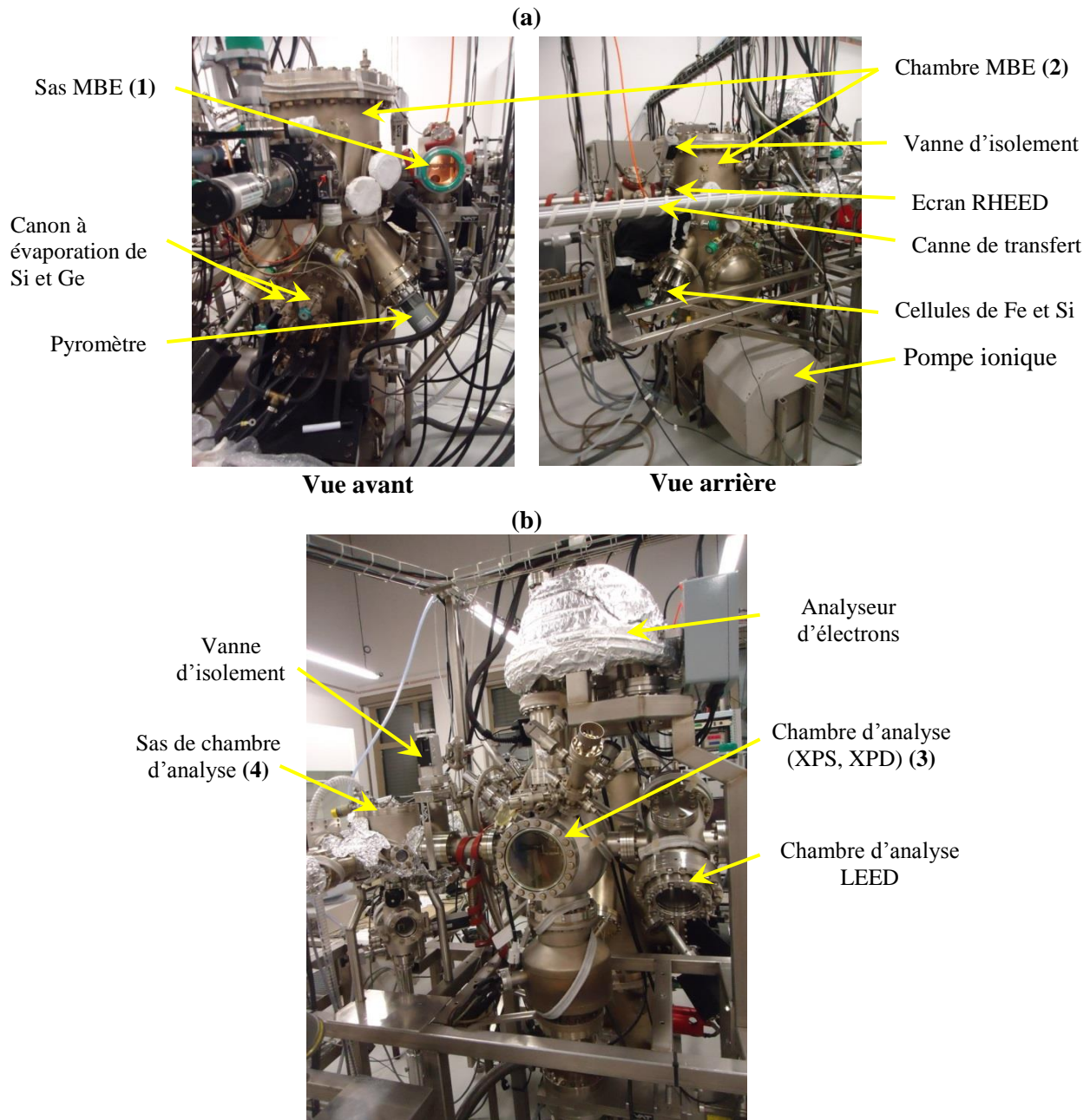


Figure II. 2 : Vues d'ensemble de la chambre de préparation (a) et de la chambre d'analyse (b).

II.1.2 Nécessité de l'ultravide

L'étude des surfaces et l'élaboration de couches minces de grande pureté nécessitent un environnement ultravide ($\approx 10^{-10} - 10^{-11}$ mbar) pour deux raisons bien établies.

- d'une part, pour garder la surface propre et, éviter ainsi la contamination trop rapide par les gaz résiduels pendant un temps raisonnable. Pour s'en persuader, on peut faire appel à la relation (II.1), déduite de la théorie cinétique des gaz [1], pour estimer le temps nécessaire

pour l'adsorption d'une monocouche (MC) de gaz, ayant une masse m , à une température T et une pression P .

$$N_{\text{gaz}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (\text{II.1})$$

Avec : N_{gaz} : nombre de molécules de gaz réactif frappant la surface/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

k_B : constante de Boltzmann ($= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

m : masse d'une molécule de gaz (kg)

T : température (K)

P : pression (Pa) (1 bar = 10^5 Pa)

Prenons comme référence la densité atomique du plan Si(001) qui est de 6.78×10^{14} atomes/ cm^2 et faisons ce calcul à 20°C pour l'oxygène, principal contaminant, pour une pression de 10^{-6} mbar le temps nécessaire à la formation d'une monocouche d'oxygène ($= 6.8 \times 10^{14}$ atomes/ cm^2 pour Si(001) est d'environ 2.5 s, en cas de collage maximal, alors que pour une pression de 10^{-10} mbar cette durée est allongée à 7 heures, ce qui permet par exemple le transfert d'échantillon pour l'analyser en photoémission sans que celui-ci soit contaminé. Si la surface est moins réactive, le temps de contamination peut être supérieur.

- d'autre part, la grande partie des informations obtenues par nos techniques d'analyses provient des électrons. Ces derniers doivent avoir un libre parcours moyen supérieur aux dimensions de l'enceinte afin d'éviter toute perte d'information.

L'obtention de l'ultravide et le système de pompage est décrit plus précisément dans les thèses de mes prédécesseurs préparées sur le même bâti [2–6].

II.2 Techniques de préparation et de contrôle

II.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique de dépôt de matériaux en couches minces. Etymologiquement « Epi » en grec signifie « au-dessus » et « Xaxie », « arrangement ». Ce mot (épitaxie) a été introduit en 1928 par le minéralogiste français Royer [7], pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines. La croissance est dite « épitaxiale » car elle est pratiquée sur un substrat monocristallin présentant une surface orientée selon une direction cristallographique bien

choisie, privilégiant ainsi une direction cristallographique particulière de dépôt. On distingue deux genres d'épitaxie :

- *l'homoépitaxie* : le matériau déposé est le même que celui du substrat.

- *l'hétéroépitaxie* : le matériau déposé et le substrat sont de natures chimiques différentes.

Dans ce cas, la croissance ne sera possible que s'il y a accord ou faible désaccord entre les différents paramètres de maille (substrat et adsorbat).

L'épitaxie par jets moléculaires consiste à vaporiser le constituant (Fe dans notre cas) que l'on cherche à déposer et à le condenser sur un substrat. Une fois la vapeur créée, elle se propage à l'intérieur d'un cône d'émission orienté en direction du substrat. Le libre parcours moyen (lpm) des atomes peut être estimé grâce à la théorie cinétique des gaz parfaits qui conduit, à température ambiante [8,9], à la formule suivante :

$$\text{lpm(m)} = \frac{5 \times 10^{-3}}{P(\text{Pa})} \quad (\text{II.2})$$

Pour une pression typique d'évaporation de l'ordre de 5×10^{-9} à 5×10^{-10} mbar le libre parcours moyen est d'environ 10^4 à 10^5 m, autrement dit très largement supérieur aux dimensions de l'enceinte de préparation (~ 0.5 m). Les atomes évaporés ne subissent donc aucune collision avant d'atteindre le substrat.

II.2.2 Préparation du substrat

II.2.2.a Manipulateur et son porte échantillon

La chambre de préparation est équipée d'un manipulateur à 5 degrés de libertés (x, y, z, θ , ϕ) équipé d'un four sur lequel vient se loger l'ensemble échantillon-porte échantillon. Ce four associe un chauffage classique par rayonnement et un bombardement électronique où les électrons émis par le filament viennent chauffer par l'arrière le bloc porte échantillon-échantillon. Une température de substrat de l'ordre de 1000°C peut ainsi être facilement atteinte.

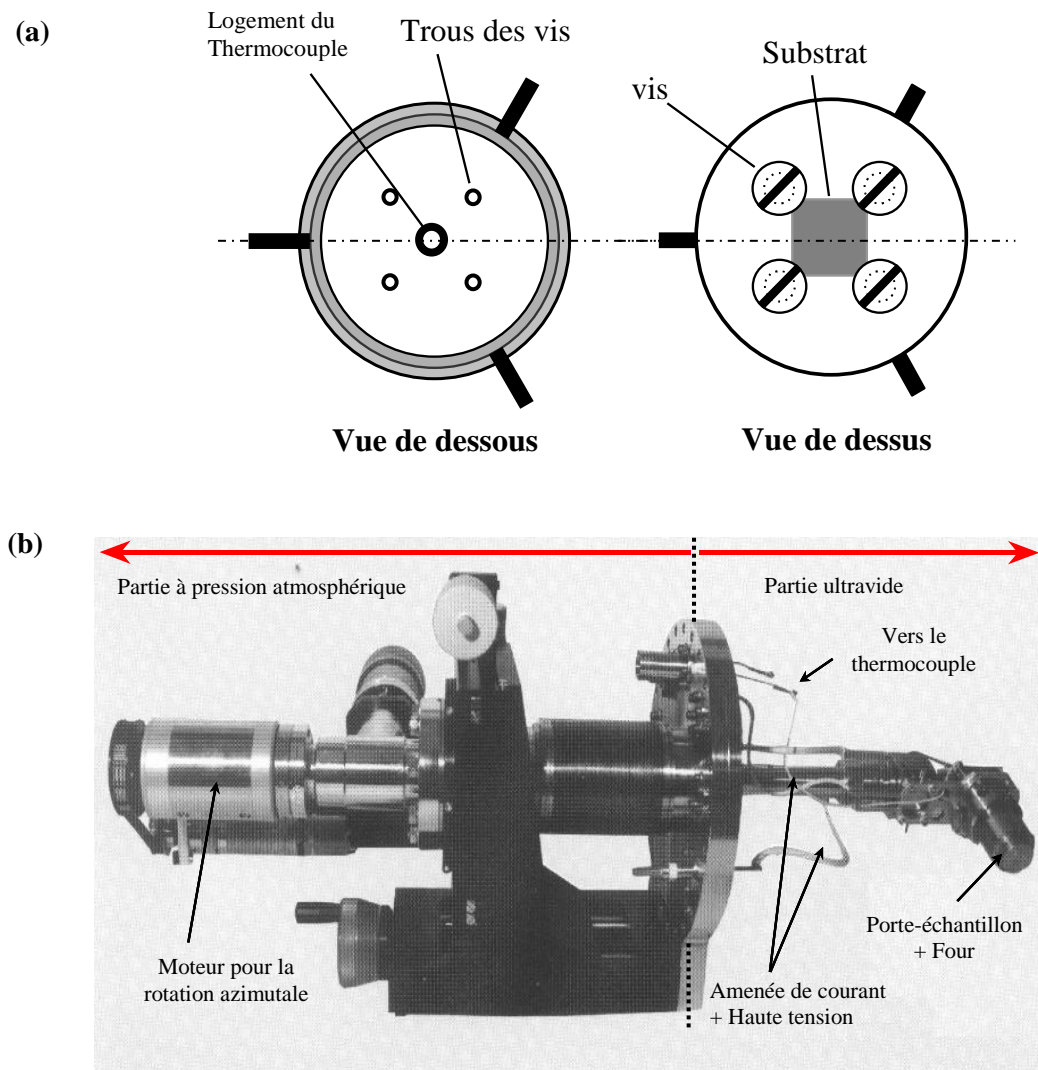


Figure II. 3 : (a) schéma du porte échantillon en molybdène en vue de dessous (à gauche) et de dessus (à droite), et (b) une vue d'ensemble du manipulateur.

II.2.2.b Nettoyage de la surface

Les substrats de LaAlO_3 (LAO) monocristallin utilisés dans ce travail sont de provenance commerciale (Crystec GmbH).

La procédure de nettoyage des substrats de LAO, ou des structures pérovskites (ABO) en général change d'une équipe à l'autre. L'équipe de G. Hollinger (INL, Lyon) a choisi un traitement thermique sous oxygène moléculaire à 500°C pendant 30 min dans un bâti PECVD-ECR (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition - Electron Cyclotron Resonance) [10,11]. Ce procédé s'avère efficace pour éliminer le carbone superficiel, mais il conduit à la contamination de la surface par le fluor. D'autres auteurs proposent, après un

traitement chimique ex-situ, un recuit à 650°C sous atmosphère de O₂ ($P(O_2) = 5 \times 10^{-5}$ torr) pendant 25 min [12], une heure de recuit à 750°C sous flux d'ozone [13], des recuits sous ultravide à 800°C pendant 16 heures [14]. Notre procédure de nettoyage se présente en deux étapes : Le substrat subit d'abord un traitement chimique ex-situ, qui consiste en un dégraissage à l'acétone puis à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant environ 5 min pour chaque solution, suivi par un séchage à l'azote gazeux (N₂). Après cette première étape l'échantillon est introduit dans le dispositif expérimental UHV et va subir un recuit avec des durées variables en fonction de la face étudiée : (001) ou (111).

II.2.3 Moyens de dépôt

II.2.3.a Cellules à évaporation de Si et de Fe

Les cellules d'évaporation à bombardement électronique (figure II.4) sont conçues pour des faibles taux de dépôt (<3 MC/min). Leur nécessité est justifiée par leur grande stabilité thermique ($\pm 1^\circ\text{C}$), elle-même garante d'une vitesse d'évaporation extrêmement constante. Le Fe (ou le Si) est placé dans un creuset en carbone graphite entouré par des filaments en tungstène (W). Un courant électrique (12.75 A) circulant dans ces filaments permet, par rayonnement, un chauffage du creuset. A l'aide d'une différence de potentiel (1200 V) existant entre les filaments et le creuset, cet échauffement est combiné avec un bombardement électronique du creuset avec les électrons thermo-émis par les filaments. Ce bombardement électronique est nécessaire pour atteindre la température de fusion des matériaux que l'on désire évaporer.

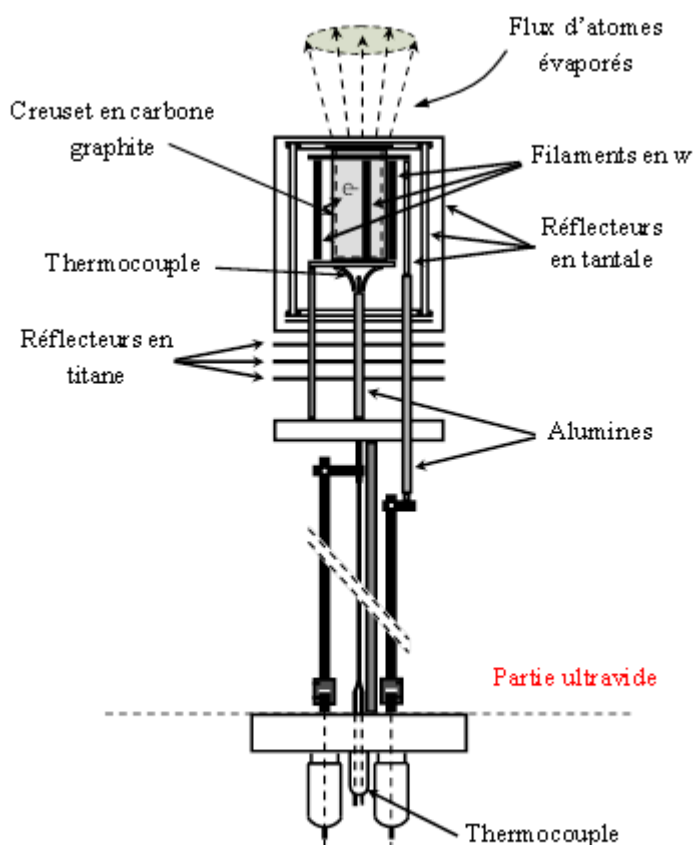


Figure II. 4 : Schéma d'une cellule d'évaporation à bombardement électronique.

II.2.3.b Canons à évaporation de Ge

Le canon à évaporation de Si (ou de Ge) offre la possibilité de déposer une quantité importante de matériau avec des vitesses de croissance élevées (allant de quelques fractions de MC/min. jusqu'à plusieurs MC/sec). Son principe de fonctionnement est basé sur le bombardement électronique direct du matériau que l'on veut évaporer (ici Ge). En effet, les électrons émis par un filament en tungstène (W) sont accélérés par une haute tension (8 kV) et focalisés sur un creuset à l'aide d'un système de lentilles magnétiques (figure II.5). Le bombardement électronique produit une fusion locale du matériau (Si ou Ge), pour ainsi éviter le chauffage à des températures trop élevées du creuset qui est refroidi à l'eau. Dans notre travail le canon de Ge a été utilisé principalement pour le dépôt de couches d'encapsulation (de protection).

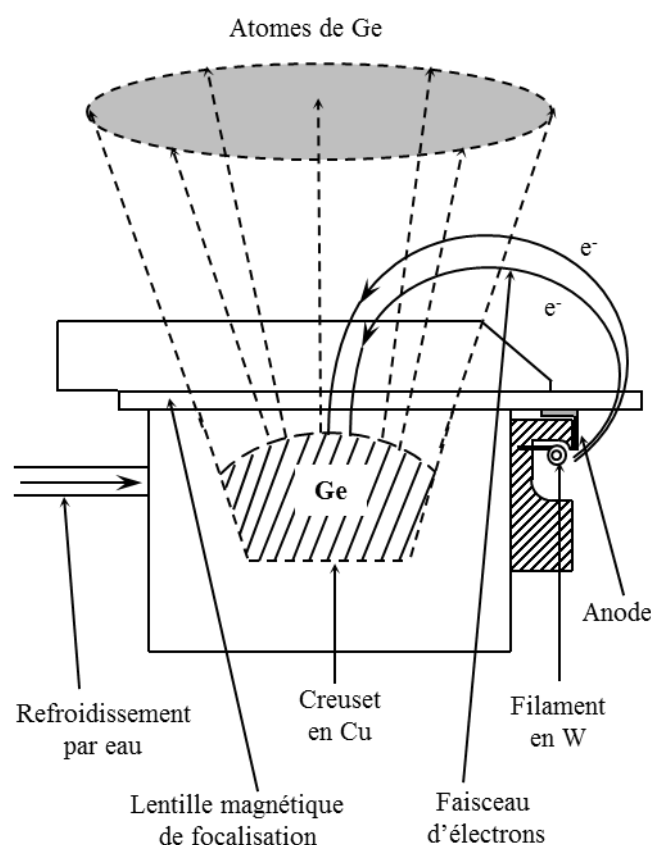


Figure II. 5 : Principe de fonctionnement d'un canon à électrons à évaporation.

II.2.3.c Contrôle de la vitesse de dépôt

Par définition, la vitesse de croissance est le nombre d'atomes incidents par unité de surface et de temps. En effet, la mesure de la vitesse ou taux de dépôt sur un substrat donné est l'un des

paramètres essentiels à contrôler. En ultravide, le contrôle de dépôt se fait couramment par une microbalance à quartz [15]. La chambre de croissance (MBE) est équipée d'une balance mobile qui occupe la même position que l'échantillon lors de dépôt. Elle mesure le taux réel reçu par l'échantillon. Elle est retirée avant le dépôt.

II.2.3.d Principe de la balance à quartz

Le principe de fonctionnement de la balance à quartz est basé sur la variation de la fréquence d'oscillation d'un cristal piézo-électrique (quartz) suite à une surcharge Δm de ce dernier. La balance à quartz est constituée d'une tête porte-quartz, stabilisée à 35°C par une circulation d'eau thermostatée pour éviter les faibles dérives de fréquence dues à la variation de la température, d'une pastille circulaire en quartz (figure II.6) et d'un oscillateur de 6 Mhz associé à un fréquencesmètre. Ce dernier est connecté à un ordinateur, qui à l'aide d'un logiciel d'acquisition et de traitement des fréquences, permet de connaître l'épaisseur déposée et de remonter à la vitesse de dépôt du matériau évaporé (le Fe dans notre cas).



Figure II. 6 : Pastille de quartz utilisée dans la microbalance.

Dans le domaine d'utilisation de ce quartz, les variations de fréquence $\Delta \nu$ mesurées sont proportionnelles aux variations de masses Δm , déposées de façon homogène, par unité de surface :

$$\Delta \nu = k. \Delta m \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$\Delta \nu$ est la variation de fréquence ;

Δm est la masse déposée par cm^2 ;

k est le facteur de proportionnalité donné par le constructeur et qui dépend de la masse volumique (2.65 g.cm^{-3}) du quartz et de son épaisseur (d_q).

Connaissant la densité atomique volumique ρ_m du matériau à déposer (dans le cas de Fe : $\rho_{Fe}=8.46 \times 10^{22}$ atomes/cm³), on en déduit facilement l'épaisseur d_c de couche déposée :

$$d_c = \frac{\Delta v}{k \cdot \rho_m} \quad (II.4)$$

L'épaisseur de couche de Fe est exprimée en MC. Nous avons pris comme référence la densité atomique surfacique du substrat LAO(001) qui est de 1.39×10^{15} at/cm², et la densité atomique surfacique de Fe(001) qui est de 1.22×10^{15} at/cm². En faisant le rapport des densités surfaciques, nous obtenons que 1 MC de Fe sur LAO(001) est équivalente à 1.14 MC sur Fe(001).

La balance à quartz indique la vitesse de dépôt en Å/min. On peut facilement la convertir en MC/min. à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_{Fe}(mc/min) = \frac{\tau_{Fe}(\text{\AA}/min)}{e_{Fe}(\text{\AA})} \frac{d_{Fe}}{d_{LAO}} \quad (II.5)$$

Où d_{LAO} et d_{Fe} représentent respectivement la densité surfacique de la surface (001) des substrats de LAO et de Fe. $e_{Fe}(\text{\AA})$ est l'épaisseur de 1 MC de Fe (ici 1.44 Å).

II.3 Diffraction d'électrons

II.3.1 Introduction – Historique

En 1925 L. de Broglie montra dans ses travaux qu'à toute particule en mouvement se trouve associé une onde (dualité onde-corpuscule), dont la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la quantité de mouvement. La constante de proportionnalité étant la constante de Planck. On observe donc des phénomènes de diffraction non seulement avec les ondes électromagnétiques telles que la lumière et les rayons X, mais également avec les électrons. Environ 2 ans plus tard, Davisson et Germer étudièrent l'action d'un faisceau d'électrons de faible énergie sur un cristal de nickel [16].

Pendant de nombreuses années, cette découverte ne connut qu'un intérêt limité. Seuls quelques rares chercheurs, comme Fransworth en Angleterre, continuèrent à travailler dans ce domaine. Ce furent principalement les difficultés technologiques qui limitèrent l'emploi de la diffraction des électrons. Il fallut attendre 1960, époque où la technologie de l'ultravide a commencé à apparaître. Aujourd'hui, elle est devenue une des méthodes fondamentales d'étude structurale des surfaces cristallines.

La longueur d'onde λ de l'onde associée à l'électron est donnée par la formule de L. de Broglie.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{II.6})$$

Avec h : constante de Planck ($6,626.10^{-34}\text{J.s}$) ;
 mv : quantité de mouvement de l'électron.

Les électrons sont accélérés par une tension V ont une énergie :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (\text{II.7})$$

Avec m : masse de l'électron ($9,1.10^{-31}\text{ Kg}$)
 v : vitesse de l'électron
 e : charge de l'électron ($1,602.10^{-19}\text{ C}$)
 V : tension d'accélération.

Pour une valeur comprise entre 25 et 35 kV, tension maximale de notre instrumentation RHEED, la correction relativiste (variation de la masse de l'électron en fonction de la vitesse) est d'environ 2%. Le calcul classique reste donc valide pour notre dispositif. On peut déduire alors la longueur d'onde λ associée à l'électron à partir des deux formules (II.6) et (II.7).

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV}} \quad (\text{II.8})$$

Soit, en remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques.

$$\lambda = \frac{1.2261}{\sqrt{V}} \quad (\text{II.9})$$

II.3.2 Réseau réel – Réseau réciproque

Afin de mieux comprendre le phénomène de diffraction, il est indispensable d'introduire les notions de réseaux (espaces) réel et réciproque. En effet, dans un cristal (supposé parfait), on peut définir dans un repère, les 3 vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} associés au réseau réel qui

déterminent la maille élémentaire (ou la structure cristalline). Tout nœud N du réseau cristallin est repéré par un vecteur \vec{r}_N tel que :

$$\vec{r}_N = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (\text{II.10})$$

Où u, v et w sont des entiers.

A partir des vecteurs de base de l'espace réel, on peut définir ceux de l'espace réciproque (réseau fictif) comme suit :

$$\vec{A} = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (\text{II.11})$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (\text{II.12})$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (\text{II.13})$$

Les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent donc de la manière suivante :

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (\text{II.14})$$

Avec h, k et l entiers.

Pour tout vecteur \vec{r} appartenant au réseau réel nous avons la relation suivante :

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = 1 \quad (\text{II.15})$$

Dans un monocristal, les atomes du réseau sont regroupés en plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance entre chaque plan réticulaire consécutif est appelée la distance inter-réticulaire d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} \quad (\text{II.16})$$

Les indices h, k, l appelés indices de Miller permettent de désigner l'orientation d'un plan (hkl) ou d'une direction [hkl].

Comme nous le verrons par la suite, les analyses RHEED et LEED sont sensibles au dernier plan atomique du cristal. Pour un monocristal, seule la surface de l'échantillon contribue aux clichés de diffraction soit en RHEED ou en LEED. Il est alors intéressant de se demander ce que peut être le réseau réciproque d'un réseau bidimensionnel d'atomes. Pour répondre qualitativement à cette question, considérons un réseau tridimensionnel d'atomes ayant une symétrie orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$) (cas simple et assez général). Le réseau réciproque correspondant est, d'après les relations (II.11), (II.12) et (II.13), un réseau orthorhombique de spots de diffraction ($A \neq B \neq C$ et $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2$). Par ailleurs, on peut comprendre intuitivement qu'une sonde dont l'analyse se limite au dernier plan atomique, décrit par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} , est une sonde qui "voit" un cristal tridimensionnel avec un paramètre c infini. D'après l'équation (II.13), le paramètre C va tendre vers 0 et les nœuds du réseau réciproque vont donc se rapprocher les uns des autres dans la direction C (ou c) pour constituer des droites (ou tiges). Le réseau réciproque d'une surface, réseau bidimensionnel d'atomes, est donc un ensemble de tiges perpendiculaires à cette surface.

II.3.3 Condition de diffraction dans les réseaux réel et réciproque

Pour qu'il y ait diffraction d'un faisceau d'électrons dans une direction donnée, par une surface cristalline, il faut que toutes les mailles de surface diffusent en phase dans cette direction. Cette condition de diffraction est exprimée dans l'espace réciproque avec la construction de la sphère d'Ewald.

- *Dans le réseau direct* : l'illustration de cette condition de diffraction se fera avec la condition de Bragg. Si on suppose que chaque plan agit comme un miroir, les réflexions, associées à une famille de plans parallèles, n'interfèrent de façon constructive pour donner un faisceau réfléchi intense que pour quelques valeurs de θ . On parle, dans ce cas de la réflexion sélective. La différence de marche optique δ des rayons réfléchis (figure II.7) issus de 2 plans consécutifs est donnée par la formule :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.17})$$

Où θ est l'angle de Bragg.

Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, ce qui nous conduit à la célèbre condition de Bragg :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.18})$$

Avec : n est l'ordre de diffraction (n est un nombre entier) et, λ est la longueur d'onde associée aux électrons.

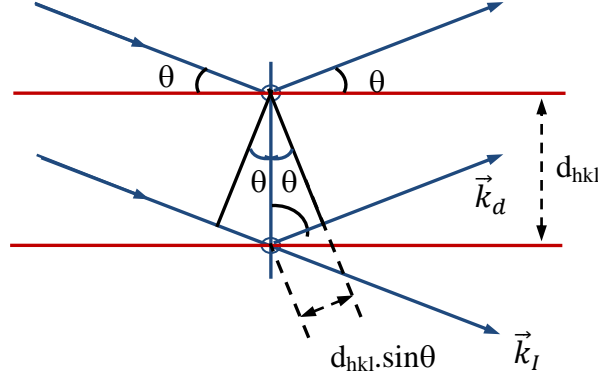


Figure II. 7 : Construction géométrique de la condition de Bragg.

- *Dans le réseau réciproque :* l'approche utilisée est celle de Laue. On considère le cristal comme un assemblage d'objets microscopiques identiques pouvant chacun réémettre le faisceau d'électrons incident dans toutes les directions. Pour trouver la condition d'interférence constructive, considérons tout d'abord 2 centres de diffusion, séparés par un vecteur déplacement \vec{d} (figure II.8 (a)). Prenons un rayon X incident, suivant la direction \vec{k} , de longueur d'onde λ , et de vecteur d'onde $\vec{k} = (2\pi/\lambda) \cdot \vec{k}$. On observe un rayon diffusé dans une direction \vec{k}' avec une longueur d'onde λ , et d'un vecteur d'onde $\vec{k}' = (2\pi/\lambda) \cdot \vec{k}'$, si la différence de marche entre les rayons diffusés est égale à un nombre entier de longueurs d'onde. La différence d'interférence constructive s'écrit comme suit :

$$\vec{d} \times (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi \cdot m \quad (\text{II.19})$$

Où m est un nombre entier.

Pour un ensemble de centres de diffuseurs, nous arrivons à la condition de Laue selon laquelle une interférence constructive se produit si la variation du vecteur d'onde, $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, est un vecteur du réseau réciproque. La condition de Laue est satisfaite si la somme de \vec{k} et de $-\vec{k}'$, est un vecteur \vec{K} et si \vec{k} et \vec{k}' ont même longueur, alors l'extrémité du vecteur \vec{k} est

équidistante de l'origine O et de l'extrémité du vecteur \vec{K} , et elle appartient donc au plan médiateur du segment joignant l'origine à l'extrémité de \vec{K} (figure II.8 (b)).

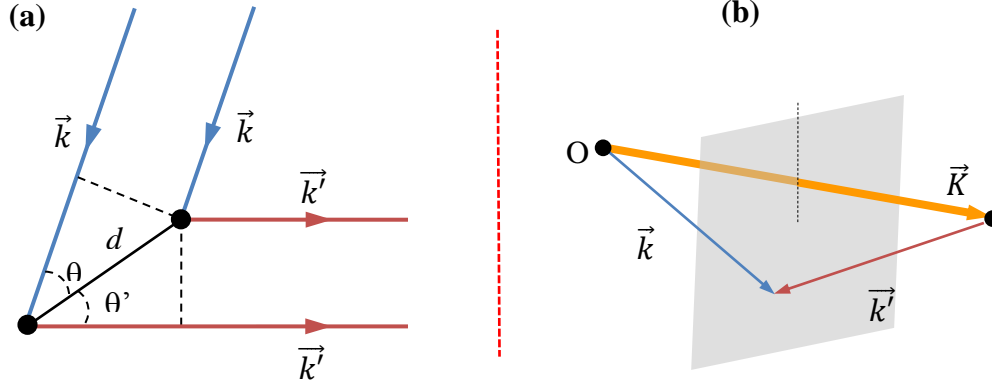


Figure II. 8 : Représentation schématique de la condition de Laue.

Il est souvent pratique d'avoir une formulation alternative de la condition de Laue, exprimée entièrement en termes du vecteur d'onde incident \vec{k} . Notons que, si $\vec{k} - \vec{k}'$ est un vecteur du réseau réciproque alors $\vec{k}' - \vec{k}$ l'est aussi.

En élevant les 2 membres au carré $(\vec{k}')^2 = (\vec{k} + \vec{K})^2$, on obtient finalement la conditions de diffraction mené par Laue :

$$K^2 = 2.(\vec{k} \cdot \vec{K}) \quad (\text{II.20})$$

II.4 Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED)

II.4.1 Principe – Intérêt

La technique RHEED est une technique puissante et non destructive pour examiner la structure cristalline de surface d'un échantillon lors d'un processus de dépôt. Son utilité dans l'étude des surfaces est connue depuis soixante-dix ans environ [17]. Elle est intégrée à la chambre de croissance (MBE) et est un moyen de contrôle *in-situ* de la croissance de films épitaxiés sous ultravide. Le RHEED permet de suivre en temps réel et avec une grande sensibilité l'évolution de la surface du matériau lors de la croissance (morphologie, orientation cristallographique, ...).

Le principe du RHEED (figure II.9) consiste à envoyer un faisceau d'électrons monocinétiques (produits par un canon à électrons) de haute énergie (25 kV dans notre cas) sur un échantillon avec une incidence rasante (typiquement inférieur à 3°). Dans ces conditions, la zone d'interaction électron-matière est limitée à une couche de quelques plans atomiques sous la surface, et les informations recueillies sont alors très sensibles à la surface de la couche analysée.

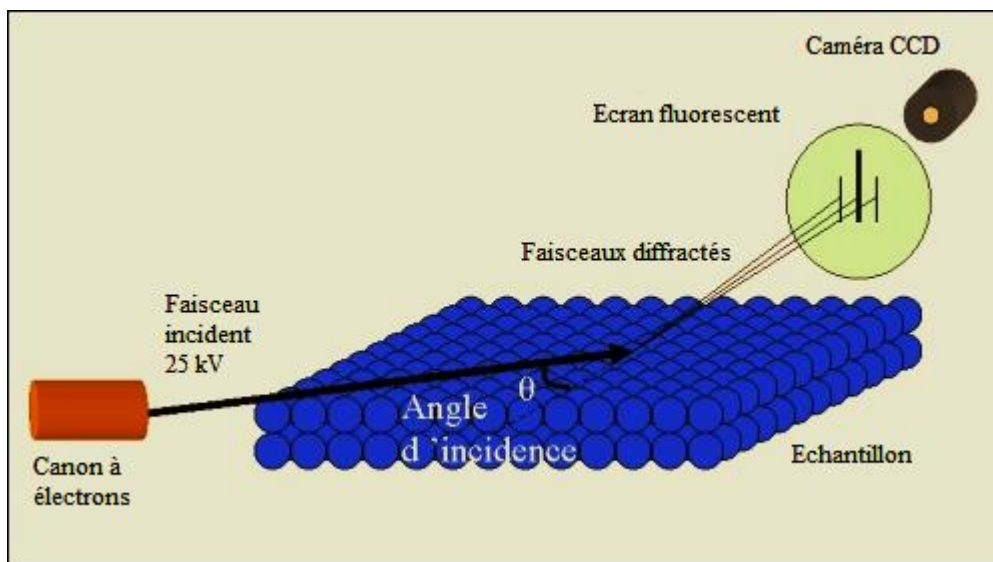


Figure II. 9 : Schéma de principe de la diffraction RHEED.

Les électrons sont en partie réfléchis et en partie diffusés élastiquement par la surface. Les électrons diffusés peuvent être diffractés dans le cas d'une surface présentant un ordre cristallin: on parle alors de diffraction par réflexion. Cette diffraction produit un interferogramme, appelé « diagramme de diffraction », recueilli sur un écran fluorescent placé en face du canon à électrons.

La géométrie d'implantation (figure II.10) et les distances *échantillon-émetteur* et *échantillon-récepteur* (~30 cm), permettent de révéler en temps réel, l'évolution d'une surface lors de dépôt. C'est l'un des énormes avantages de cette technique.

Plus de détails sur l'obtention des clichés de diffraction RHEED sont reportés dans la thèse de Didier DENTEL préparée sur ce même bâti [4].

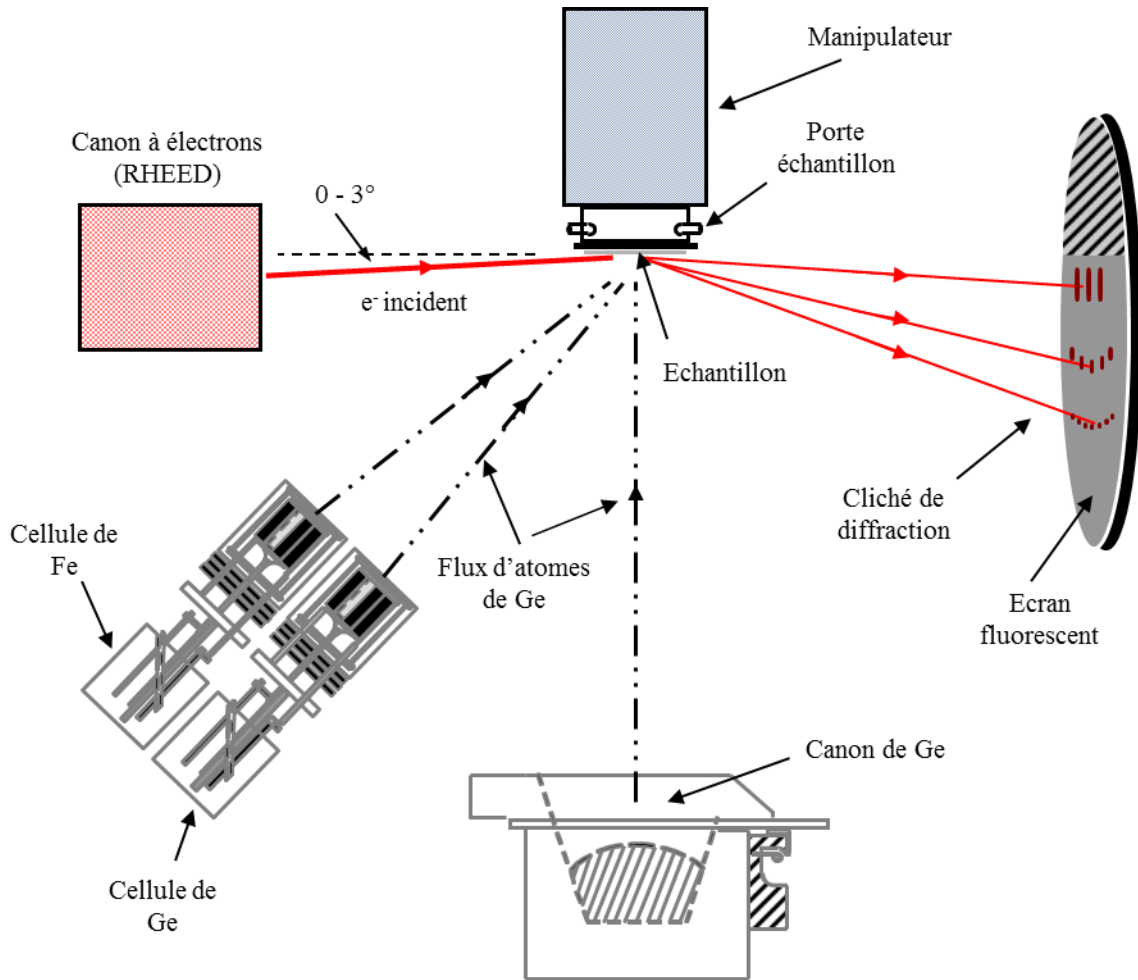


Figure II. 10 : Schéma montrant l'implantation du système RHEED dans le bâti de préparation (MBE).

II.4.2 Interprétation d'un cliché de diffraction RHEED

Pour interpréter les clichés de diffraction, on fait souvent appel à la sphère d'Ewald. Le principe de la construction d'Ewald pour une mesure RHEED est représenté sur la figure II.11 en vue de côté (a) et de dessus (b). La longueur d'onde associée aux électrons étant de l'ordre de 10^{-1} Å, la courbure de la sphère d'Ewald de rayon $2\pi/\lambda$ est très faible. Il apparaît clairement que l'intersection des domaines de diffraction avec cette sphère, du fait de sa quasi-planéité, va donner lieu, dans la zone de Laue d'ordre 0, à des segments allongés (tiges) et perpendiculaires au plan de la surface analysée. Sur la figure II.11, on présente également les autres zones de Laue. Une surface idéale (ou non reconstruite) donne lieu à des zones de Laue entières (ordres 0, 1, 2, ...) tandis que les reconstructions de surface génèrent des tiges additionnelles soit dans la zone de Laue d'ordre 0 soit dans des zones de Laue fractionnaires.

Des exemples de reconstructions de surface seront donnés pour les substrats de $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$ dans le chapitre III.

Afin de déterminer la condition de diffraction dans le réseau réciproque, considérons le vecteur de diffusion \vec{Q} tel que :

$$\vec{Q} = \vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (\text{II.21})$$

Où \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} sont les vecteurs de base du réseau réciproque ;

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque ;

h , k et l sont des entiers.

Il est clair que le vecteur de diffusion \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque. La condition de diffraction (II.18) sera définie par la relation simplifiée :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad (\text{II.22})$$

Où $i = 1, 2$ ou 3 et $j = 1, 2$ ou 3 ;

δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

Les 3 relations (II.11, II.12 et II.13) sont donc équivalentes à la relation (II.22). La condition de diffraction est représentée sous forme géométrique sur la figure II.11.

En effet considérons une sphère centrée en O, origine des vecteurs d'onde et ayant comme rayon $1/\lambda$: la sphère d'Ewald. Les extrémités des vecteurs \vec{k} et \vec{k}' se trouvent donc nécessairement sur cette sphère. En choisissant comme origine du réseau réciproque l'extrémité du vecteur \vec{k} , la condition de diffraction impose que pour qu'il y ait réflexion sélective, il faut qu'un nœud du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald.

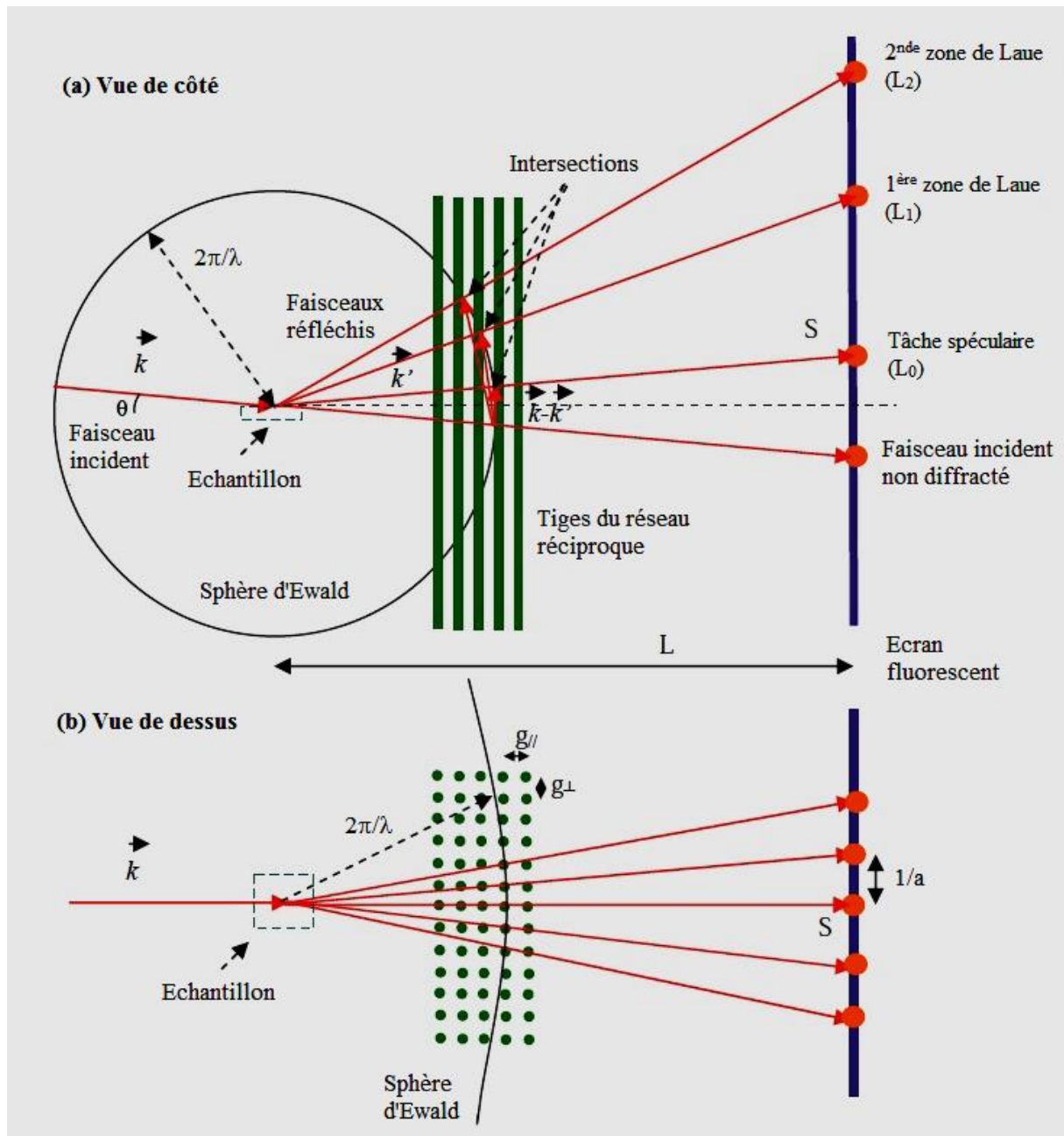


Figure II. 11 : Schéma de construction d'Ewald pour un diagramme de diffraction RHEED.

II.4.3 Informations obtenues par la technique RHEED

La figure II.12 représente les diagrammes de diffraction RHEED obtenus sur différentes surfaces. L'analyse fine des diagrammes donne des informations précises sur [18].

- La qualité cristalline ;
- Le mode de croissance ;
- Les reconstructions de surfaces ;

- Le paramètre de maille ;
- La vitesse de croissance ;
- La contrainte.

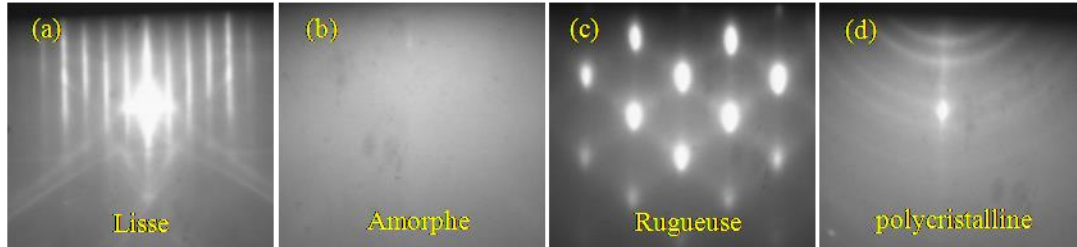


Figure II. 12 : Clichés de diffraction RHEED enregistrés sur différents types de surface: (a) lisse, (b) amorphe, (c) tridimensionnelle et (d) polycristalline.

La première information que nous donne la technique RHEED concerne la qualité cristalline du substrat avant croissance ou de la couche déposée. Une surface plane cristalline sera constituée de tiges fines, avec des tiges additionnelles dans le cas d'une reconstruction de surface (figure II.12 (a)). La mesure de la distance entre les tiges permet la détermination des paramètres du réseau cristallin (parallèlement à la surface) et d'estimer la contrainte éventuelle dans la couche. Dans le cas des matériaux amorphes pour lesquels l'arrangement atomique est aussi désordonné que dans un liquide, ils ne possèdent pas d'ordre à longue distance. Le cliché de diffraction sera donc constitué d'un fond continu uniforme (figure II.12 (b)).

Le RHEED permet également, dans le cas d'une croissance cristalline de déterminer le mode de croissance :

- Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle (2D), dite *Frank - Van der Merwe*, il existe toujours un élargissement des tiges du réseau réciproque qui deviennent alors des cylindres. Le diamètre des cylindres est d'autant plus grand que la surface 2D sera rugueuse.
- Dans un mode de croissance tridimensionnelle (3D), ou *Volmer-Weber* (figure II.12 (c)), on observe des taches (îlots), dite taches de Bragg, due à la diffraction électronique (en volume) par transmission. Il est important de noter que la diffraction par transmission n'est possible qu'à la surface de ces îlots pour des dimensions devant être de même ordre de grandeur que celui du libre parcours moyen des électrons.

Dans le cas d'une croissance de type *Stranski-Krastanov* (transition 2D/3D de la morphologie du dépôt), une couche de mouillage parfaitement plane commence par croître à la surface

avant une formation instantanée d'îlots 3D. Le diagramme RHEED est celui d'une croissance 2D puis se transforme progressivement pour faire apparaître les tâches caractéristiques de la diffraction en transmission.

Une croissance polycristalline donne lieu à la juxtaposition de domaines monocristallins désorientés les uns par rapport aux autres. Le diagramme RHEED d'une couche polycristalline est caractérisé par l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer sur l'écran (figure II.12 (d)).

II.5 Diffraction d'électrons lents (LEED)

II.5.1 Instrumentation et Principe de la technique

La diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet d'étudier la structure cristallographique de surface. Comme pour la technique RHEED, cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière.

Le principe de la technique LEED consiste à envoyer un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie comprise entre 10 et 1000 eV ($\lambda = 3.9 - 0.39 \text{ \AA}$) perpendiculairement à la surface de l'échantillon et à analyser les électrons rétrodiffusés élastiquement. Du fait du faible libre parcours moyen des électrons dans la matière (quelques \AA), les électrons diffractés sont principalement dus aux atomes des tous premiers plans atomiques de surface de l'échantillon analysé. Ces électrons vont être collectés par un écran fluorescent placé en regard de l'échantillon. La géométrie hémisphérique assure à la technique LEED un rendement élevé en électrons collectés et une déformation angulaire minimale des diagrammes de diffraction.

Pratiquement, le diffracteur à électrons lents (figure II.13) est composé des éléments suivants :

- (i) Un canon à électrons porté au potentiel négatif d'accélération des électrons $-V_0$, l'échantillon étant porté à la masse.
- (ii) deux grilles, l'une étant reliée à la masse et l'autre portée à un potentiel négatif retardateur $-V_r$, légèrement inférieur en valeur absolue à $-V_0$, permettant de sélectionner les électrons diffusés élastiquement.
- (iii) un écran dont le potentiel positif de 8 kV crée un champ post-accélérateur qui fournit aux électrons diffractés une énergie suffisante pour exciter la fluorescence.

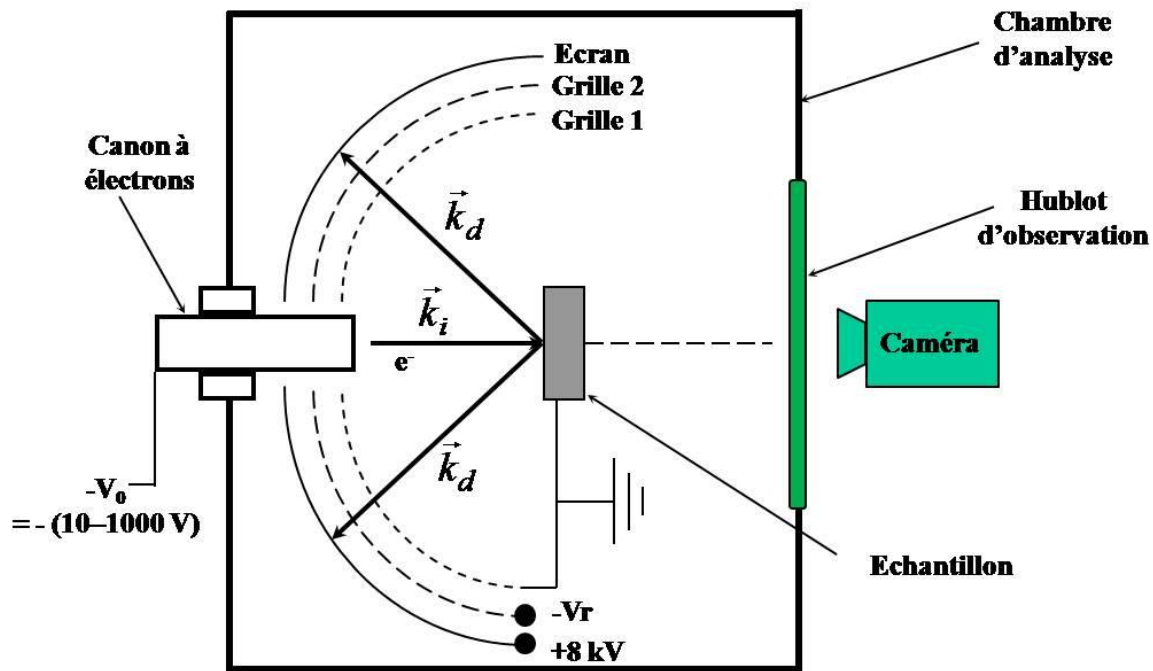


Figure II. 13 : Schéma de principe d'un diffracteur à électrons lents.

II.5.2 Information obtenues par la technique LEED

On peut tirer 3 types d'informations par la technique LEED :

- Les positions des taches dans le modèle de diffraction donnent des informations sur la symétrie de surface du cristal et sur la taille de la cellule d'unité. Le LEED permet donc de déterminer les reconstructions (ou réarrangement atomique) de surface.
- L'intensité des taches peut être analysée pour déterminer la dimension de la surface sondée ainsi que l'homogénéité de la surface.
- La qualité cristalline de la surface.

II.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La photoémission est une technique d'analyse qui fut largement utilisée pour l'obtention d'informations d'ordre chimique sur la composition des matériaux et en particulier, à leur surface. Elle est basée sur l'interaction entre les photons et le cortège électronique des atomes. Pour cela, les électrons émis par effet photoélectrique sont détectés et analysés par un spectromètre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique ou de leur énergie de

liaison. Cette technique permet de sonder les premiers nanomètres de la surface d'un solide en raison du libre parcours moyen très court des électrons dans la matière.

II.6.1 Principe – Instrumentation

La photoémission est basée sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1883. En irradiant un métal avec un rayonnement de photons ultra-violets (UV), ce dernier a observé l'émission d'électrons. En 1905, Einstein a montré que l'énergie absorbée par un électron lui est en partie cédée sous forme d'énergie cinétique. Pour la réalisation technique de la spectroscopie de photoélectrons, il a fallu attendre le développement technologique du vide et de l'électronique. Ce n'est qu'à partir des années 1950–1960 que Siegbahn et ses collaborateurs [19] ont développé cet outil moderne qu'ils ont appelé ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et qui regroupe en fait les spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X ou par rayonnement UV. En 1981, le Prix Nobel de Physique est décerné à ces chercheurs pour leur contribution.

Aujourd'hui, la photoémission est devenue une technique courante de caractérisation chimique des surfaces. De nombreux ouvrages de référence [20–22] ont traité en détail les processus physiques qui interviennent dans une expérience de photoémission. Dans ce mémoire, nous allons nous limiter à en rappeler les éléments de base. Par ailleurs, dans les thèses [4,2,3,5], le lecteur pourra trouver des renseignements complémentaires, en particulier sur notre dispositif expérimental de photoémission dont nous donnerons seulement une description simplifiée.

Une expérience de photoémission consiste à exciter avec une source monochromatique de photons d'énergie $h\nu$ suffisante les électrons d'un solide et à analyser en énergie cinétique ceux qui, après diffusion vers la surface, parviennent à vaincre le travail de sortie de la surface et s'échappent dans le vide. Ces électrons photo-émis vont être comptés en fonction de leur énergie cinétique; on obtient ainsi un spectre de photoémission.

Notre dispositif de photoémission se compose essentiellement d'une source de type DAR 400 et d'un spectromètre de type EA 125. Une double anode magnésium-aluminium offre la possibilité de choisir entre les deux radiations MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) et AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV). Le spectromètre est un analyseur à potentiel retard. Un condensateur hémisphérique (rayon = 125 cm) joue le rôle de monochromateur imparfait en ne laissant passer vers le détecteur (composé de 7 channeltrons) que les électrons d'énergie E_A à ΔE près. Le choix de la différence de potentiel appliquée entre les deux hémisphères permet de fixer l'énergie

d'analyse E_A (5, 10, 20, 50 ou 100 eV). La résolution énergétique d'analyse est d'autant meilleure que E_A est faible. Les valeurs de E_A utilisées durant cette thèse sont 100 eV pour les spectres généraux et de 20 eV pour les autres.

II.6.2 Description phénoménologique

Le formalisme utilisé pour l'analyse quantitative en XPS s'établit en considérant un processus d'émission des photoélectrons en 3 étapes[23–25] :

1- Excitation

La photoexcitation d'un électron d'un niveau lié vers un niveau libre quelconque constitue la photoionisation proprement dite (figure II.14). Cette étape est régie par la section efficace de photoionisation, c'est-à-dire la probabilité d'éjection d'un électron donné pour une certaine énergie d'excitation $h\nu$. Elle est propre à chaque atome et pour un atome donné propre à chaque orbitale donnée. Elle dépend également de l'énergie d'excitation. L'énergie de transition liée à l'excitation de l'électron de l'état initial vers l'état final est spécifique à l'état solide en ce qui concerne les états de valence, alors que les transitions effectuées à partir des niveaux cœur peuvent être décrites par un formalisme de type atomique.

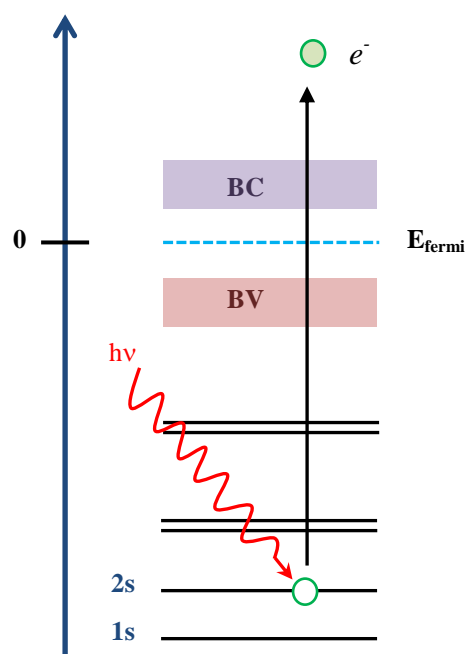


Figure II. 14 : Photoionisation d'un niveau de cœur.

2- Transport du photoélectron vers la surface

Une fois photoémis, l'électron traverse la matière jusqu'à la surface. Durant ce trajet, il va subir des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes qu'il rencontre sur son parcours vers la surface.

3- Franchissement de la surface

Pour franchir la surface de l'échantillon irradié, le photoélectron doit vaincre le travail de sortie (ou d'extraction) de celui-ci, d'où une diminution de son énergie cinétique.

Ce modèle de description en trois étapes de la photoémission n'est valable que dans le domaine XPS, où le libre parcours moyen est grand devant la distance interatomique.

II.6.3 Aspects énergétiques

Après irradiation du solide par une source de photon, l'énergie cinétique des électrons éjectés est analysée par un spectromètre. Le bilan énergétique d'une expérience de photoémission (figure II.16), d'après la conservation de l'énergie, permet de décrire l'énergie cinétique d'un électron extrait à partir d'un niveau électronique donné sous forme :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_e \quad (\text{II.23})$$

Où E_C est l'énergie cinétique de l'électron photoémis mesurée par le spectromètre par rapport au niveau du vide.

$h\nu$ est l'énergie fixée du photon excitateur (1253.6 eV ou 1486.6 eV dans notre cas).

E_L est l'énergie de liaison du photoélectron, repérée par rapport au niveau de Fermi du solide et définie comme suit :

$$E_L = E(Z - 1) - E(Z) \quad (\text{II.24})$$

Où $E(Z)$ et $E(Z-1)$ représentent respectivement les énergies de l'atome à l'état initial (avant l'interaction) et l'état final (après la perturbation).

Φ_e est le travail d'extraction du solide.

Signalons que l'échantillon analysé et le spectromètre sont en contact électrique (mise à la masse commune) ce qui implique l'alignement de leurs niveaux de Fermi (figure II.16).

Le spectromètre ayant son propre travail de sortie Φ_{sp} . L'évaluation de ce dernier passe par la détermination exacte du niveau de Fermi du spectromètre grâce à l'analyse d'un échantillon

métallique de référence présentant une forte densité d'états au niveau de Fermi. Alors l'énergie cinétique mesurée est :

$$E'_C = E_C + \Phi_e - \Phi_{sp} \quad (\text{II.25})$$

A partir de la combinaison de deux relations (I.23) et (I.24), le principe de la conservation de l'énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E'_C = h\nu - E_L - \Phi_{sp} \quad (\text{II.26})$$

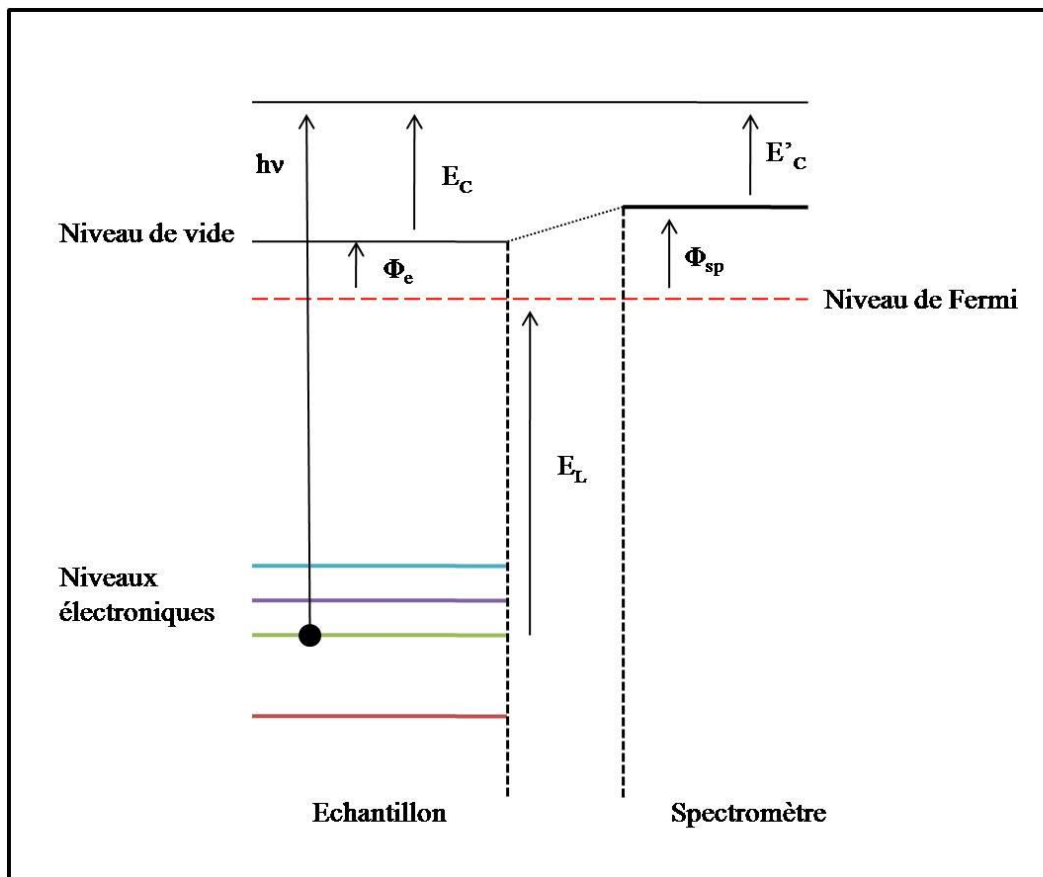


Figure II. 15 : Diagramme énergétique d'une expérience de photoémission.

II.6.4 Analyse quantitative XPS

L'analyse XPS permet d'estimer la quantité d'un élément X, présent dans un matériau ou sur une surface. Fadley [26], a développé en 1975 un modèle qui est à la base de cette analyse semi-quantitative. La contribution à l'intensité d'un pic photoélectrique de la densité

d'électrons, émis à partir de la tranche dz avec un angle θ (par rapport à la surface de l'échantillon) (figure II.15), s'écrit :

$$dI = K(\theta)N_X T_X(E_C) \alpha_X \exp\left[-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}\right] dz \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$K(\theta)$: facteur constant dans les mesures à θ constant (flux de photons, surface analysée);

N_X : densité atomique partielle de l'élément X dans le matériau à la profondeur Z ;

$T_X(E_C)$: facteur de transmission de l'analyseur pour les électrons d'énergie cinétique E_C ;

α_X : section efficace de photoionisation du niveau électronique considéré ;

$\lambda(E_C)$: profondeur d'échappement dépendant de l'énergie cinétique E_C .

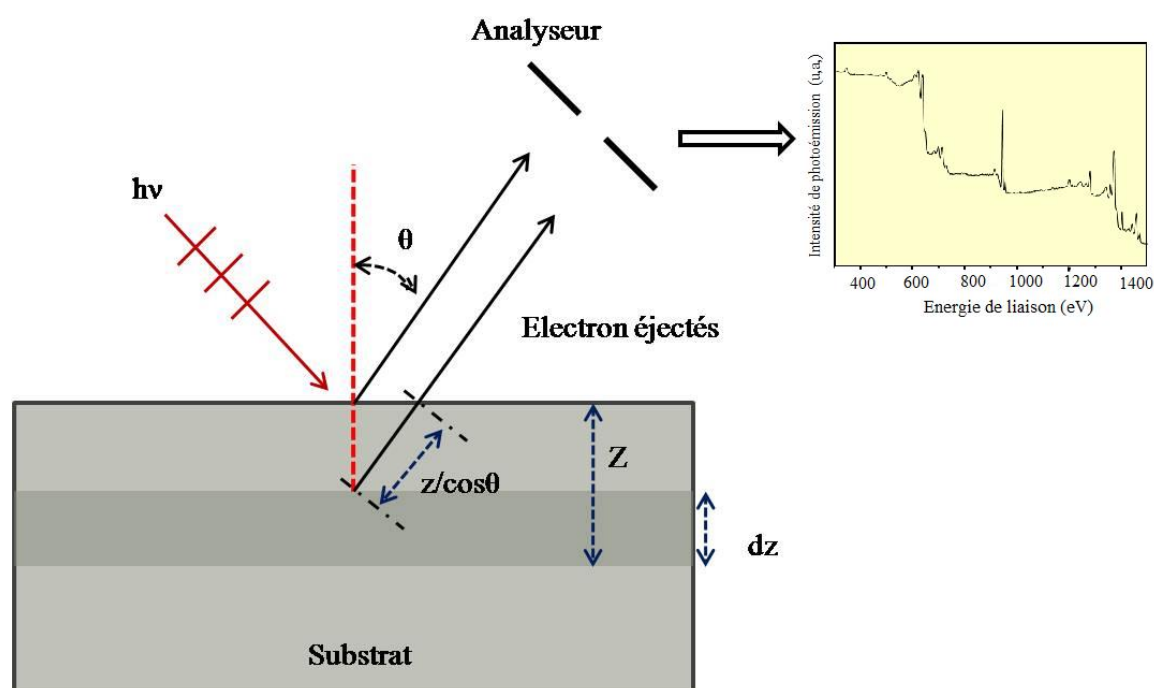


Figure II. 16 : géométrie de la mesure de photoémission + un modèle de spectre enregistré par l'analyseur.

L'analyse est semi-quantitative puisqu'elle est basée sur le rapport d'intensité entre 2 pics.

L'équation (II.20) permet d'estimer le recouvrement (inférieur à une monocouche), des dépôts de faible épaisseur ainsi que la concentration atomique d'un élément donné dans un complexe. Des exemples sont donnés dans les thèses d'état de L. Kubler [Kubler 87] et d'université de J. L. Bischoff [Bischoff 89].

II.6.5 Déplacement chimique

L'existence de liaisons chimiques entre atomes se traduit par un déplacement ΔE (positif ou négatif) des niveaux d'énergie. Bien que les électrons de cœur ne participent pas directement aux liaisons chimiques, ils voient leurs niveaux d'énergie perturbés par la nouvelle distribution des électrons de valence due aux transferts de charge impliqués dans ces liaisons. Le déplacement chimique surtout observable en spectroscopie X peut varier de quelques dixièmes jusqu'à quelques eV. Ainsi, cette spectroscopie peut permettre de caractériser l'environnement chimique d'un élément donné, à condition que la résolution énergétique de l'analyseur soit suffisante.

II.7 Diffraction des photoélectrons X (XPD)

Nous allons présenter dans ce paragraphe la technique XPD du point de vue expérimental. La partie théorique de cette technique sera discuté en détails dans le chapitre V.

II.7.1 Principe

La diffraction de photoélectron X, appelée XPD (X-ray Photoelectron Diffraction), est une technique dérivée de la photoémission X. Expérimentalement, l'analyse XPD consiste à mesurer l'intensité de photoémission d'un niveau de cœur donné en fonction de l'angle polaire θ (ou l'angle azimutal ϕ , ou l'énergie cinétique E_c) dans un plan azimutal donné (figure II.17).

La naissance de la diffraction de photoélectrons est attribuée à la parution de l'article de Siegbahn et al. en 1970 [27] sur un monocristal de chlorure de sodium (NaCl), puis l'année suivante à la parution de l'article de Fadley et Bergstrom [28], sur un monocristal d'or (Au). Ces auteurs ont observé des variations d'intensité du signal de photoémission détecté en fonction de l'angle de détection. Cet effet expérimental, interprété dans un premier temps comme un effet de canalisation, sera rapidement attribué aux propriétés ondulatoires des électrons [29–31].

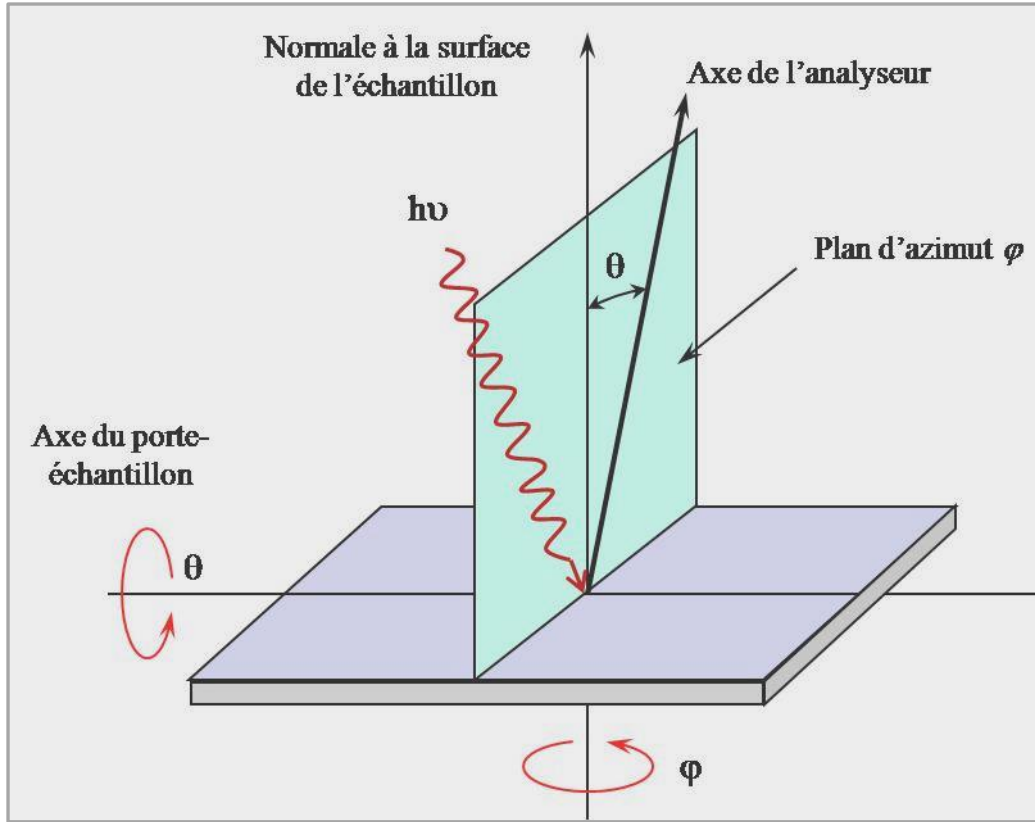


Figure II. 17 : Schéma de la géométrie du dispositif de photoémission.

Les modulations observées sont en effet dues aux diffusions sur les plus proches voisins des électrons photoémis par l'atome émetteur et aux effets d'interférence entre l'onde directe et les ondes diffusées (figure II.18). La fonction d'onde associée au photoélectron émis aura donc deux composantes :

- Une composante qui caractérise l'émission directe : Ψ_0 .
- Une composante qui tient compte des processus de diffusion simple et multiple : Ψ_j .

L'intensité des photoélectrons au niveau de l'analyseur placé le long de la direction du vecteur d'onde final peut s'écrire :

$$I(k, \theta, \varphi) \propto |\Psi_0 + \sum_j \Psi_j|^2 \quad (\text{II.26})$$

Où j représente tous les chemins de diffusion possibles à l'intérieur du solide et k le module du vecteur d'onde, ce dernier est proportionnel dans la limite non-relativiste à la racine carrée de l'énergie cinétique du photoélectron :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{II.27})$$

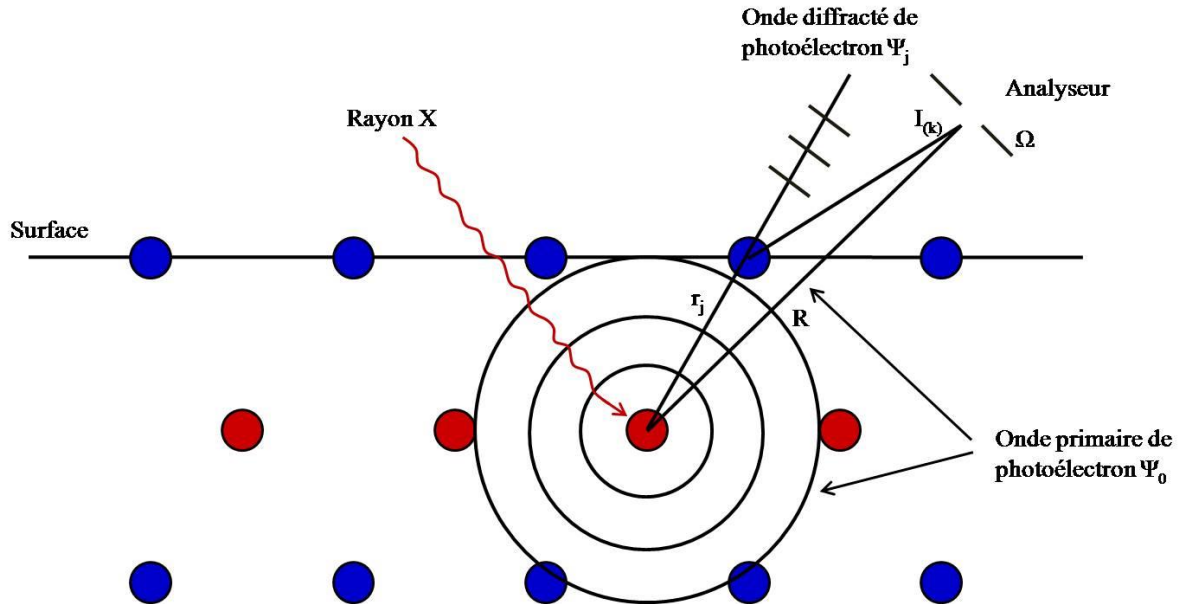


Figure II. 18 : Schéma représentant le principe de l'XPD.

II.7.2 Informations obtenues par l'XPD

L'XPD fournit des informations sur la structure atomique locale de sub-surface et sur les relaxations atomiques au niveau de la surface.

En règle générale, la comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques est nécessaire pour une compréhension fine et approfondie des diagrammes XPD.

II.8 Microscopie électronique à transmission (TEM)

II.8.1 Principe de la technique TEM

Le microscope électronique en transmission est composé des principaux éléments suivants (figure II.19) :

- Un canon à électron, qui fournit le faisceau électronique ;
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques
- Un système de détection d'électrons.

Le principe de la technique a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons et d'utiliser un système des lentilles magnétiques pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée, dont la résolution peut atteindre 0.8 \AA pour les échantillons cristallins (notre cas).

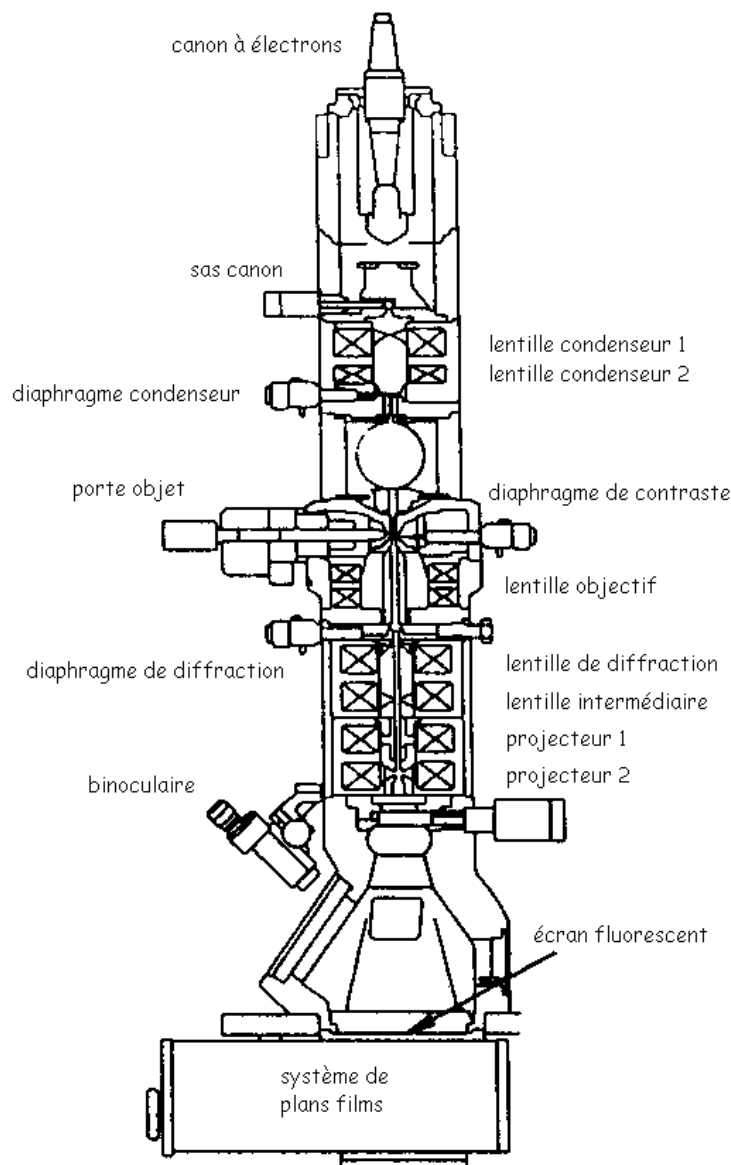


Figure II. 19 : Coupe d'une colonne d'un microscope électronique à transmission.

II.8.2 Informations obtenues par TEM

Le microscope électronique en transmission, nous a permis d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues, in-situ, par la spectroscopie de photoélectrons et la diffraction d'électrons. Notamment, concernant la qualité de l'épitaxie, la rugosité de surface et l'épaisseur du dépôt.

Les analyses en TEM ont été réalisées à l'université de Cadiz (Espagne) par l'équipe de Fransisco M. Morales.

Références du chapitre II

- [1] Zangwill A 1988 *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press)
- [2] J. L. Bischoff 1989 *Les phénomènes de surface impliqués dans la croissance d'isolants à base de Si par adsorption de NH₃, NO₂ et N₂O* ((France): Université de Haute Alsace - Mulhouse)
- [3] Diani M 1995 *Croissances epitaxiales basses températures de beta-SiC et d'alliages Si_{1-y}Cy SUR Si(001) à partir de CH₄ associée à une source plasma ECR ou de C₂H₄* (France: Université de Haute Alsace-Mulhouse)
- [4] Dentel D 1999 *Croissances d'hétérostructures à base de Si et de Ge épitaxiées par jets moléculaires : rôle de la contrainte sur les diffusions de surface et les morphologies* (France: Université de Haute Alsace-Mulhouse)
- [5] Aït-Mansour K 2004 *Terminaisons de surface de SiC(0001) et leur influence sur la croissance de Ge* (France: Université de Haute Alsace - Mulhouse)
- [6] Mortada H 2009 *Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaAlO₃* (Université de Haute Alsace - Mulhouse)
- [7] Royer L 1928 *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes* vol 51 (Société Générale d'Imprimerie et d'Édition)
- [8] Lévy F 1995 *Physique et technologie des semiconducteurs* (PPUR presses polytechniques)
- [9] De Lacheisserie E du T, Cyrot M, Décorps M, Dieny B, Geoffroy O, Gignoux D, Lacroix C, Laforest J, Lethuillier P and Molho P, others 1999 *Magnétisme: II-Matériaux et applications* Press. Univ. Grenoble 27
- [10] Kazzi M E 2007 *Etude par photoémission (XPS & XPD) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium* (Ecole Centrale de Lyon)
- [11] Merckling C, El-Kazzi M, Delhay G, Favre-Nicolin V, Robach Y, Gendry M, Grenet G, Saint-Girons G and Hollinger G 2007 Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth* **306** 47–51
- [12] Schmidt D A, Ohta T, Yu Q and Olmstead M A 2006 Influence of perovskite termination on oxide heteroepitaxy *J. Appl. Phys.* **99** 113521
- [13] Maksimov O, Heydemann V D, Fisher P, Skowronski M and Salvador P A 2006 Structural properties of SrO thin films grown by molecular beam epitaxy on LaAlO₃ substrates *Appl. Phys. Lett.* **89** 262903
- [14] Van der Heide P A W and Rabalais J W 1998 Photoelectron spectroscopic study of the temperature-dependent termination of the LaAlO₃(100) surface *Chem. Phys. Lett.* **297** 350–6

- [15] Lu C and Czanderna A W 1984 *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances* (Elsevier)
- [16] Davisson C and Germer L H 1927 Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel *Phys. Rev.* **30** 705–40
- [17] Uyeda R 1940 Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals Part III. Silver films on sulphide crystals *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* vol 22 p 1023
- [18] Braun W 1999 *Applied RHEED: Reflection High-energy Electron Diffraction During Crystal Growth* /Wolfgang Braun (Springer Science & Business Media)
- [19] Siegbahn K and Nordling C 1967 ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy *Nov Act Uppsaliensis*
- [20] Feuerbacher B and etc 1978 *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces* (London; New York: John Wiley & Sons Ltd)
- [21] Shirley D A 1981 Photoemission from Solids: The Transition from Solid-State to Atomic Physics *Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids* Physics of Atoms and Molecules ed D J Fabian, H Kleinpoppen and L M Watson (Springer US) pp 455–65
- [22] Johnson C E 1975 X-ray Photoemission from Core Electrons in Solids *Electronic States of Inorganic Compounds: New Experimental Techniques* NATO Advanced Study Institutes Series ed P Day (Springer Netherlands) pp 409–24
- [23] Berglund C N and Spicer W E 1964 Photoemission studies of copper and silver: Experiment *Phys. Rev.* **136** A1044
- [24] Berglund C N and Spicer W E 1964 Photoemission studies of copper and silver: theory *Phys. Rev.* **136** A1030
- [25] Spicer W E and Abelès F 1972 Optical properties of solids *F Abeles Ed. North Holl. Publ. Co Amst. Neth.*
- [26] Fadley C S, Somorjai G and McCaldin J 1976 Progress in Solid State Chemistry Vol 11 *Pergamon N. Y.* 265
- [27] Siegbahn K, Gelius U, Siegbahn H and Olson E 1970 Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal *Phys. Scr.* **1** 272
- [28] Fadley C S and Bergström S Å L 1971 Angular distribution of photoelectrons from a metal single crystal *Phys. Lett. A* **35** 375–6
- [29] Liebsch A 1974 Theory of angular resolved photoemission from adsorbates *Phys. Rev. Lett.* **32** 1203
- [30] Liebsch A 1976 Theory of photoemission from localized adsorbate levels *Phys. Rev. B* **13** 544
- [31] Lee P A 1976 Possibility of adsorbate position determination using final-state interference effects *Phys. Rev. B* **13** 5261

Chapitre III

Caractérisation des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$

Introduction

Avant la réalisation de tout dépôt, la maîtrise des propriétés physico-chimique de la surface du substrat est indispensable. En effet, de nombreuses études ont montré que l'état de la surface du substrat peut avoir un effet important sur le mode de croissance ainsi que sur la relation d'épitaxie entre le substrat et le dépôt étudié [1–4].

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats d'une étude des propriétés physicochimiques et structurales des substrats massifs de LaAlO_3 pour les faces (001) et (111).

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : après un rappel sur la cristallographie de la structure pérovskite, nous indiquerons la procédure de nettoyage qui conduit à des reconstructions de surface reproductibles pour les surfaces LaAlO_3 (001) et LaAlO_3 (111). Nous effectuerons ensuite une caractérisation chimique par XPS des différents niveaux de cœurs des éléments de substrats. Chacune des deux surfaces sera caractérisée par XPD où une étude comparative entre simulation et expérience sera menée.

III.1 Propriétés cristallographiques de LaAlO_3

La structure cristalline de LaAlO_3 est pseudo cubique de type pérovskite avec un paramètre de maille égale à 3.788 Å [5]. A température ambiante, le LaAlO_3 possède une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$) [6–9]. Pour voir apparaître la phase cubique (groupe d'espace $Pm3m$), il est nécessaire de travailler à des températures supérieures à 540°C [10]. Dans cette étude nous avons travaillé sur deux faces du cristal de LaAlO_3 massif, à savoir la face (001) (figure III.1) et la face (111) (figure III.2).

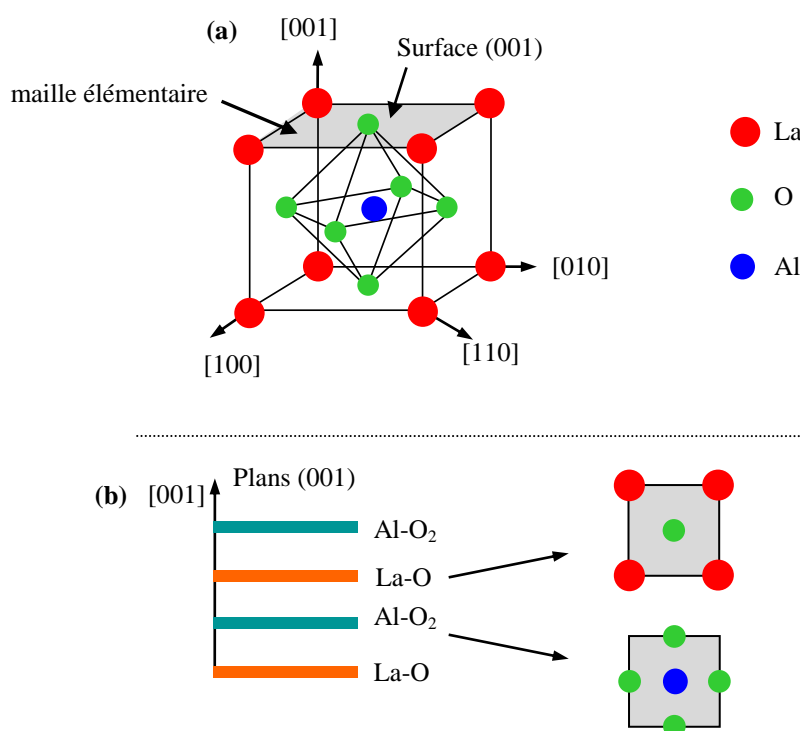


Figure III. 1 : (a) La structure pérovskite de $\text{LAO}(001)$, (b) représentation schématique de l'empilement alternatif de plans La-O et Al-O_2 dans la direction $[001]$.

Dans le cas du $\text{LAO}(001)$, la structure pérovskite est construite par un empilement alternatif de plans La-O et Al-O_2 le long de la direction $[001]$ (figure III.1 (b)). La maille élémentaire de surface (1x1) est représentée sur la figure III.1 (a). Dans le cas du $\text{LAO}(111)$, le plan de surface présente des motifs élémentaires triangulaires (figure III.2 (b)) et la structure pérovskite est cette fois-ci construite par une alternance de plans (LaO_3) et Al le long de la direction $[111]$.

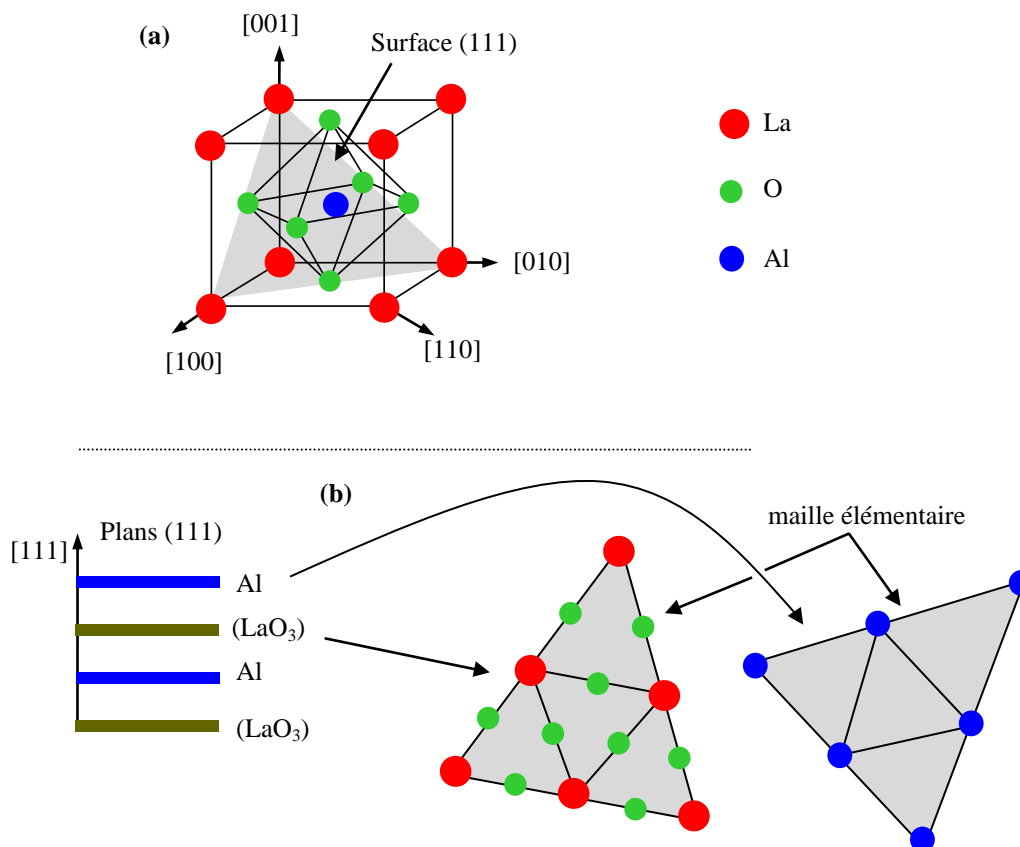


Figure III. 2 : (a) La structure pérovskite de $\text{LAO}(111)$, (b) représentation schématique de l'empilement alternatif de plans (LaO_3) et Al dans la direction $[111]$.

III.2 Nettoyage des substrats massifs de LaAlO_3

III.2.1 Procédure de nettoyage

Plusieurs procédés de nettoyage ont été rapportés dans la littérature [11–16]. Ils dépendent du dispositif expérimental de chaque groupe de recherche. En effet, l'équipe de G. Hollinger (INL, Lyon (France)) a choisi un traitement thermique sous oxygène moléculaire à 500°C pendant 30 minutes dans un bâti PECVD-ECR [11,15,16]. Ce procédé est efficace pour l'élimination du carbone superficiel, mais conduit néanmoins à la contamination de la surface par le fluor provenant probablement du réacteur plasma (ou à l'affinité du lanthane pour le fluor) [17]. L'équipe de D. A. Schmidt a proposé un traitement chimique ex-situ suivi d'un dégazage à 670°C sous atmosphère d' O_2 ($P(\text{O}_2) = 5.10^{-5}$ torr) pendant 25 min [12]. O. Maksimov et al. [13] utilise un recuit à 750°C sous flux d'ozone pendant 60 min. D'autres équipes ont proposé des traitements thermiques sous ultravide à plus hautes températures (allant jusqu'à 950°C) [14]. Toutes ces procédures de nettoyage visent l'élimination du carbone de contamination superficiel.

Dans notre cas, le substrat de LAO subit d'abord un traitement ex-situ, qui consiste en un dégraissage à l'acétone puis à l'éthanol pendant environ 10 minutes dans un bain à ultrasons afin d'enlever les matières organiques ainsi que les poussières restantes à la surface. Après séchage à l'azote gazeux (N_2), on fixe l'échantillon sur un porte-échantillon en molybdène (chapitre II). L'ensemble est ensuite introduit dans la chambre de préparation MBE, via le sas d'introduction, pour un traitement in-situ. Pour les substrats de $\text{LaAlO}_3(001)$ nous avons opté pour une procédure simple qui consiste en un recuit à 700°C durant environ 7 à 8 heures. Avec cette procédure nous arrivons à éliminer toute trace du carbone de contamination. Alors que, pour les substrats de $\text{LaAlO}_3(111)$, un recuit à 900°C pendant une heure est suffisant pour obtenir une surface propre.

III.2.2 Analyse XPS des substrats massifs de LaAlO_3

La propreté des substrats a été contrôlée chimiquement par XPS. La figure III.3 (a) montre les spectres généraux XPS enregistrés en analyse normale ($\theta = 0^\circ$) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) nettoyage in-situ d'un substrat massif de $\text{LaAlO}_3(001)$. Ils sont comparables à ceux obtenus par Vasquet [18].

Les pics observés sur ces courbes permettent d'identifier les éléments chimiques présents à la surface du substrat (LAO). On remarque notamment les raies XPS propres au Lanthane ($\text{La}3p_{3/2}$, $\text{La}3d_{3/2-5/2}$, $\text{La}4s$, $\text{La}4p_{3/2}$, $\text{La}4d_{3/2-5/2}$, $\text{La}5s$, $\text{La}5p_{3/2}$), à l'Aluminium ($\text{Al}2s$, $\text{Al}2p_{3/2-1/2}$) et à l'Oxygène ($\text{O}1s$), avec la présence d'un pic dû à la contamination superficielle au carbone ($\text{C}1s$) (figure III.3 (b)). Les structures situées à 975 eV et à 770 eV correspondent respectivement à des raies Auger O_{KLL} et La_{MNN} liées à un processus de désexcitation non radiative [19]. On les distingue facilement des raies de photoélectrons en changeant la source d'excitation. En effet, les raies Auger ne se déplacent pas en énergie cinétique car le processus est indépendant de l'énergie de la source qui amène la perturbation initiale.

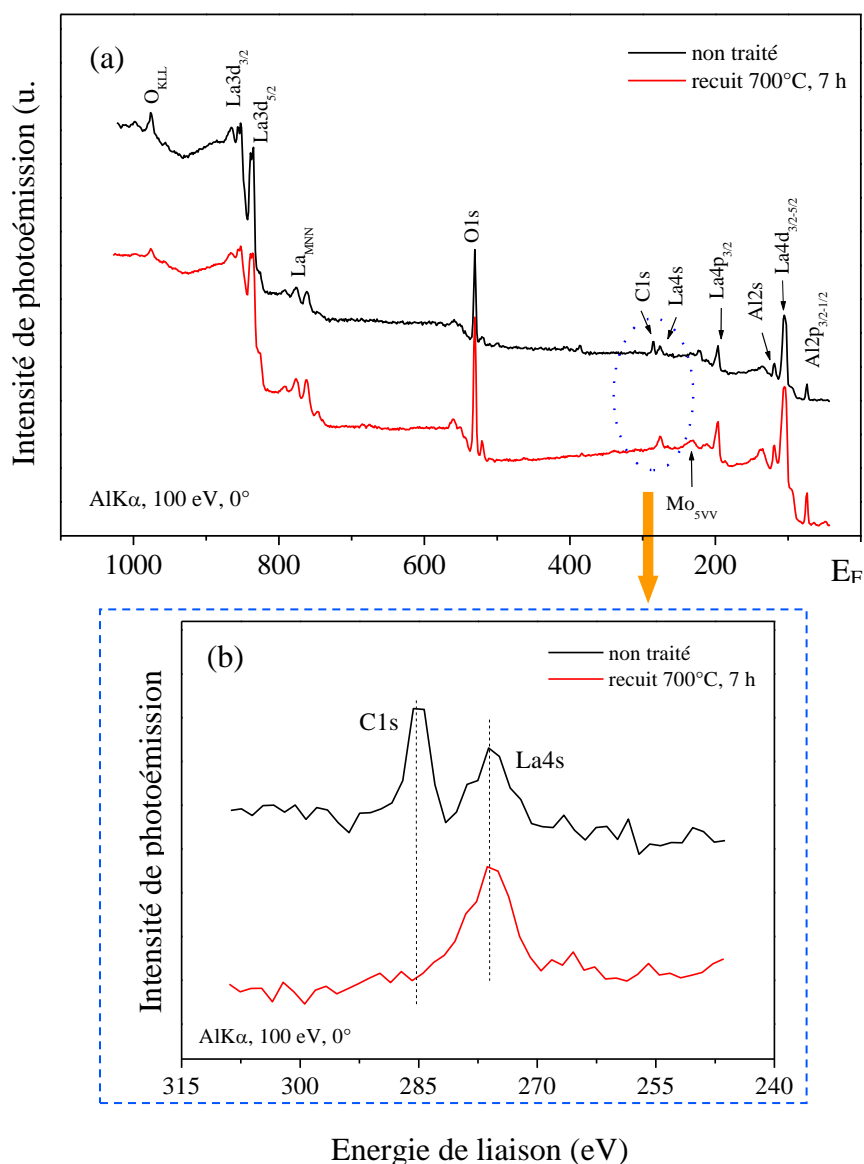


Figure III. 3 : (a) spectres XPS réalisés sur un substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ en incidence normale ($\theta=0^\circ$) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) nettoyage sous un traitement thermique à 700°C pendant 7 heures, (b) détail sur les pics des niveaux de cœur L_{4s} et C_{1s}.

La figure III.4 représente un agrandissement (normalisé) des spectres O_{1s} (a), Al_{2p}_{1/2-3/2} (b), La_{3d}_{5/2-3/2} (c) et La_{4d}_{5/2-3/2}, avant et après nettoyage in-situ du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$.

La raie O_{1s} présente une composante centrée vers une énergie de liaison de 531.3 eV. Elle correspond aux environnements La-O-Al (composante volumique) [19]. Avant recuit, nous remarquons la présence d'une autre composante (courbe bleu) vers les hautes énergies de

liaison et qui correspondrait à l'oxygène lié au carbone de contamination (composante surfacique). Cette dernière disparaît après recuit indiquant la désorption des contaminants.

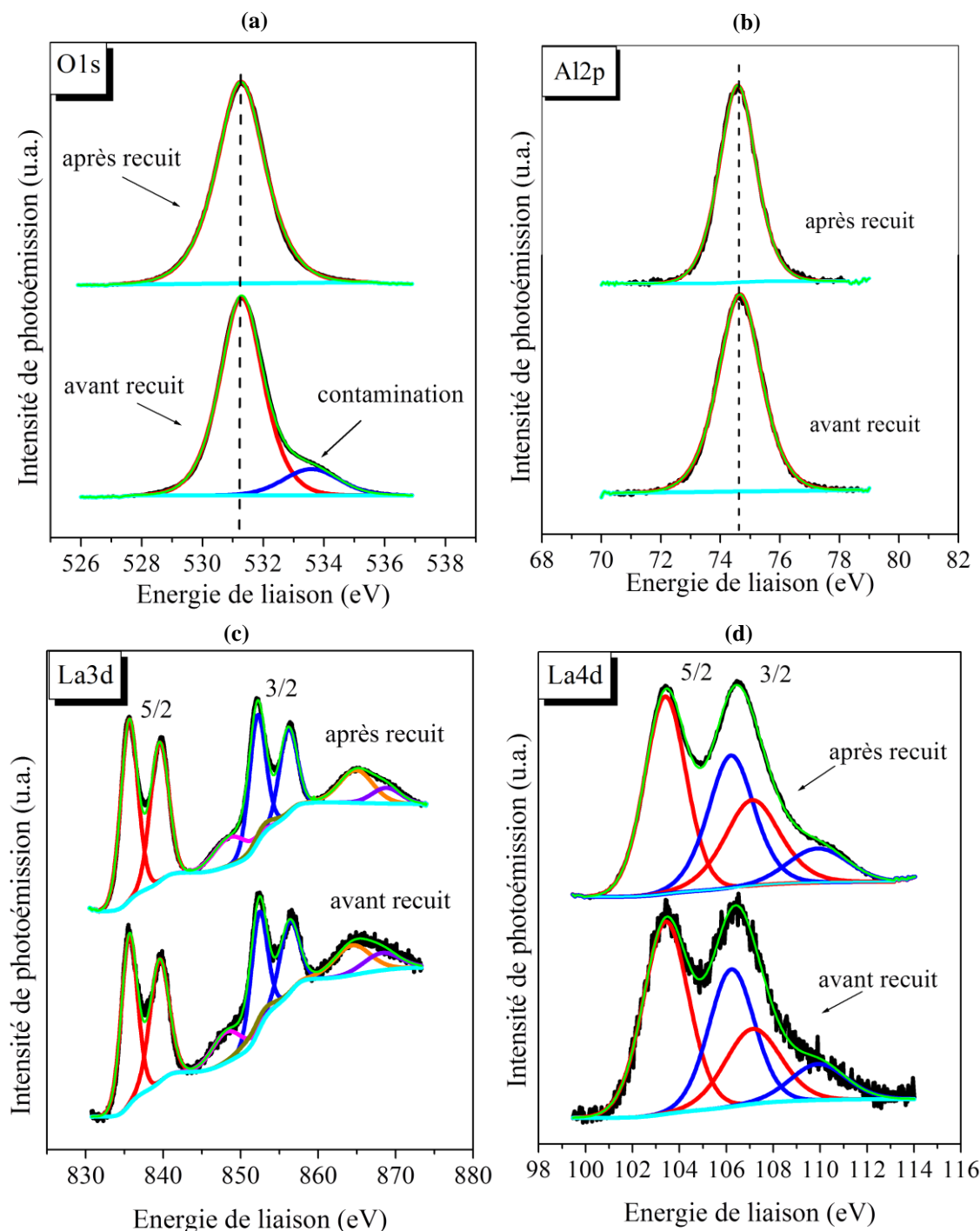


Figure III. 4 : Spectres XPS des niveaux de cœur : (a) O1s, (b) Al2p, (c) La3d et (d) La4d enregistrés en incidence rasante ($\theta=50^\circ$), avant et après nettoyage in-situ.

Le spectre Al2p (figure III.4 (b)) montre également un pic simple situé à 74.6 eV d'énergie de liaison. Il correspond aux atomes d'Al dans environnement La-Al-O. En réalité, le spectre

$\text{Al}2p$ résulte de la superposition des raies $\text{Al}2p_{3/2}$ et $\text{Al}2p_{1/2}$ séparées de 0.4 eV, mais la résolution de notre analyseur (0.4 eV), et de notre source, non monochromatique, ne permet pas la séparation des deux raies. Les pics $\text{La}3d_{3/2}$ et $\text{La}3d_{5/2}$ représentés sur la figure III.4 (c) sont séparés de ~16.7 eV. Chacun de ces deux pics est dédoublé (écart énergétique de 3.9 eV) à cause de l'effet « multiplet splitting » ou bien multiplets de spin. Ces multiplets sont particulièrement importants dans les composés d et f pour lesquels les bandes de valence sont partiellement vides, c'est notamment le cas des métaux de transition 3d et des terres rares comme le lanthane. Le comportement de ces deux pics a été expliqué d'une manière détaillée dans la littérature [20–25]. Les 2 autres structures, d'intensités plus faibles, et plus larges, sont dues aux plasmons associés aux pics élastiques en accord avec les observations de Teterin et al. [26]. Le même effet est à l'origine du dédoublement des raies $\text{La}4d_{5/2}$ et $\text{La}4d_{3/2}$ (figure III.4 (d)). Cependant, l'écart énergétique entre $\text{La}4d_{5/2}$ et $\text{La}4d_{3/2}$ n'est que de 2.8 eV. L'intensité du pic $\text{La}4d_{5/2}$ étant de surcroît plus importante que celle du pic $\text{La}4d_{3/2}$. L'écart dû à l'effet "multiplet splitting" est de 3.7 eV. On peut donc interpréter le spectre $\text{La}4d$ de la figure III.4 (d) comme étant la combinaison des 2 raies splittées et séparées de 2.8 eV. L'épaule du côté des hautes énergies de liaison est par conséquent dû à la raie dédoublée $\text{La}4d_{3/2}$.

La comparaison des spectres XPS avant et après nettoyage ne montre pas de différences notables pour les pics $\text{Al}2p$, $\text{La}4d$, $\text{La}3d$. Seul le spectre $\text{O}1s$ met en évidence la disparition après recuit, de la composante due à la contamination.

Le tableau ci-dessous résume les positions énergétiques et les largeurs à mi-hauteur des principaux pics XPS relatifs aux éléments constitutifs du substrat de LaAlO_3 .

Tableau III. 1 : Récapitulatif concernant les pics photoélectriques caractéristiques des niveaux $\text{O}1s$, $\text{Al}2p_{1/2-3/2}$, $\text{La}3d_{5/2-3/2}$ et $\text{La}4d_{3/2-1/2}$ [19].

Niveaux de cœur	Energie cinétique (eV)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
$\text{O}1s_{1/2}$	955.3	531.3	~ 1.62
$\text{Al}2p_{3/2-1/2}$	1412	74.6	~ 1.7
$\text{Al}2s$	1367.4	119.2	~ 2.23
$\text{La}3d_{5/2-3/2}$	648 - 651	838.5 - 835.6	2.9 - 2.4
$\text{La}4d_{3/2-1/2}$	1380 - 1383.2	106.5 - 103.4	2.23 - 2.2
$\text{La}4p_{3/2}$	1292	194.7	2.3

III.3 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par RHEED et LEED

III.3.1 Caractérisation par RHEED

La figure III.5 montre l'évolution, en temps réel, des clichés RHEED obtenus à partir de la surface du $\text{LaAlO}_3(001)$ durant le nettoyage in-situ.

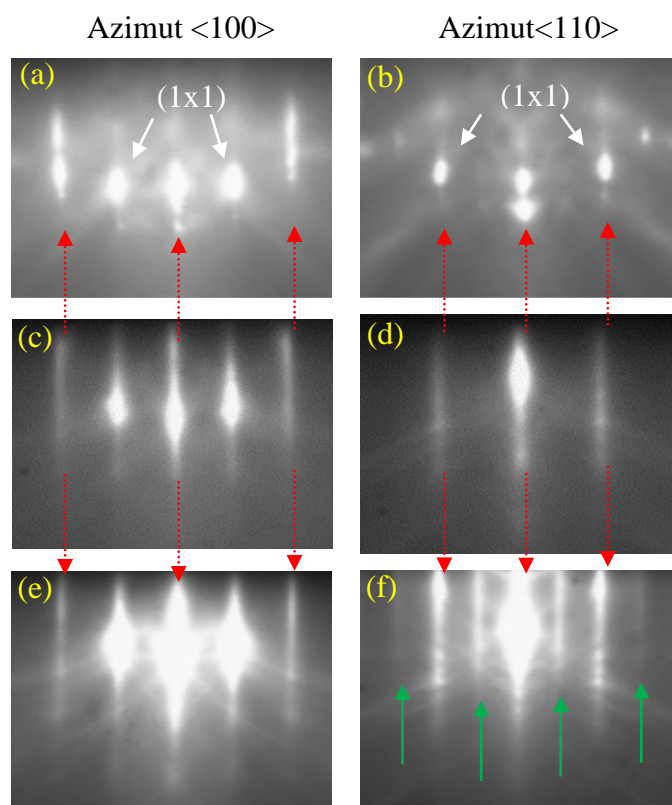


Figure III. 5 : Images RHEED d'une surface $\text{LAO}(001)$, (a, b) avant recuit, (c, d) après 2 heures du début de recuit et (e, f) après 8 heures de recuit dans les azimuts : (a, c, e) $\langle 100 \rangle$ et (b, d, f) $\langle 110 \rangle$.

Après l'introduction du substrat de $\text{LAO}(001)$ dans la chambre de préparation MBE, et avant de commencer le processus de nettoyage in-situ, on vérifie d'abord l'état de la surface. D'après les clichés (a) et (b) de la figure III.5, on observe que seules des tiges entières (1x1) sont visibles sur les clichés de diffraction. Ce qui indique une contamination certaine de la surface initiale.

Après 2 heures de recuit à 700°C (figures III.5 (c, d)) les tiges de diffraction deviennent mieux définies et plus allongées par rapport à celles avant recuit. Cela témoigne d'une bonne planéité de la surface. A la fin du recuit (figure III.5 (e, f)), on remarque que l'intensité des tiges devient plus marquée. Par ailleurs, la présence des lignes de Kikuchi reflète la bonne

qualité cristalline du substrat. Suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ (figure III.5 (f)), on observe des tiges additionnelles indiquées par des flèches vertes, à mi-distances entre les tiges entières traduisant l'apparition d'une reconstruction de surface. Afin de déterminer cette reconstruction de surface, nous avons reconstitué le diagramme de diffraction, en « vue de dessus », dans le réseau réciproque (figure III.6 (a)) à partir des clichés RHEED dans les 2 azimuts caractéristiques $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ de la figure III.5. (e, f). Les nœuds du réseau de la surface idéale sont représentés par des tâches rouges tandis que ceux liés à la reconstruction de la surface sont représentés par des croix noires. Les cellules unités de la surface idéale (1×1) et de la reconstruction sont définies respectivement à partir des vecteurs $(\vec{b}_{v1}, \vec{b}_{v2})$ et $(\vec{b}_{s1}, \vec{b}_{s2})$.

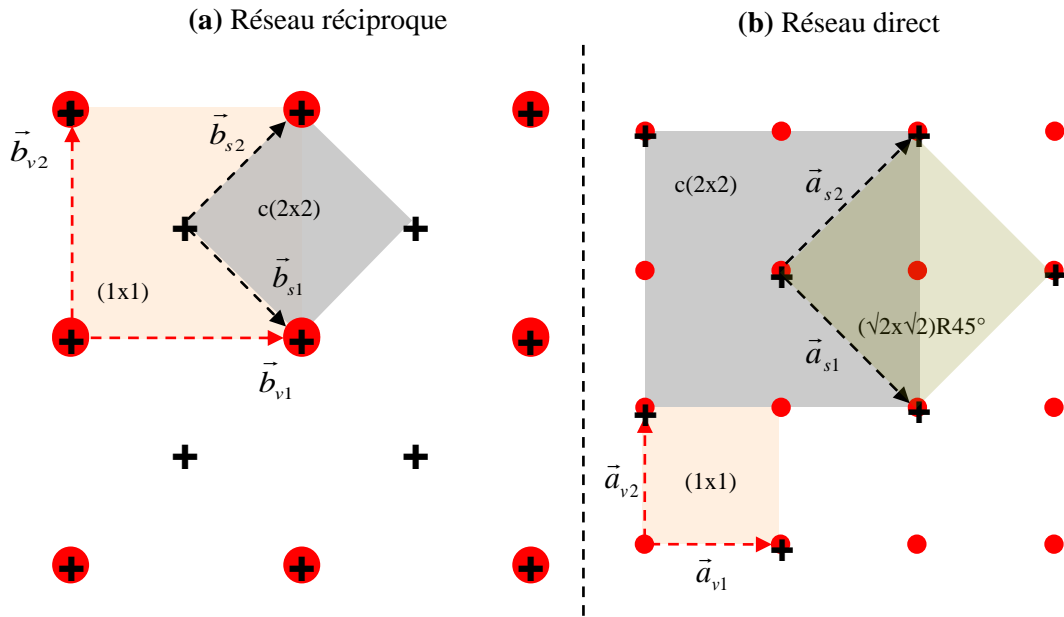


Figure III. 6 : Représentation schématique dans les réseaux réciproque (a) et direct (b), de la cellule unité (1×1) "●" et de la reconstruction $c(2 \times 2)$ "+", d'une surface LAO(001).

D'après la figure ci-dessus, les vecteurs de la cellule de la reconstruction de surface sont tournés de 45° par rapport à ceux de la surface idéale et:

$$\|\vec{b}_{s1}\| = \|\vec{b}_{s2}\| = \frac{\sqrt{2}}{2} \|\vec{b}_{v1}\| \quad (\text{III.1})$$

Avec : $\|\vec{b}_{v1}\| = \|\vec{b}_{v2}\| = 2\pi/a_{\text{LAO}}$ où a_{LAO} est le paramètre de maille du LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}} = 3.788 \text{ \AA}$).

Les relations univoques entre les espaces réel et réciproque conduisent à l'établissement d'un lien direct entre la matrice du réseau direct M et la matrice du réseau réciproque N .

$$\text{Avec : } \begin{pmatrix} b_{s1} \\ b_{s2} \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} b_{v1} \\ b_{v2} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} a_{s1} \\ a_{s2} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} a_{v1} \\ a_{v2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Ce lien permet de déterminer la symétrie de la surface réelle reconstruite par étude géométrique du diagramme de diffraction (par observation).

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det N} \begin{pmatrix} N_{22} & -N_{21} \\ N_{12} & N_{11} \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Avec : $\det N = N_{11}N_{22} - N_{21}N_{12}$.

A partir de la figure III.6 (a), la matrice de passage N dans le réseau réciproque peut avoir les valeurs suivantes :

$$N = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

La matrice de passage M dans le réseau direct entre $(\vec{a}_{v1}, \vec{a}_{v2})$, et $(\vec{a}_{s1}, \vec{a}_{s2})$, déduite de N , est la suivante :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Le système de vecteurs $(\vec{b}_{s1}, \vec{b}_{s2})$ est tourné de 45° par rapport au système $(\vec{b}_{v1}, \vec{b}_{v2})$ dans l'espace réciproque. On constate qu'il en est de même pour les vecteurs $(\vec{a}_{s1}, \vec{a}_{s2})$ par rapport au système $(\vec{a}_{v1}, \vec{a}_{v2})$ dans l'espace réel (figure III.6 (b)). A partir de cette représentation schématique on en déduit que la reconstruction de surface est de type $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ou plus couramment noté $c(2 \times 2)$.

III.3.2 Caractérisation par LEED

La figure III.7 montre le cliché de diffraction LEED obtenu pour un substrat de $\text{LaO}(001)$ « propre » à une énergie du faisceau d'électrons incidents de 150 eV. Du fait d'un effet de charge très important (substrat LAO isolant) il n'est pas possible d'observer des diagrammes LEED pour des énergies inférieures à 120 eV.

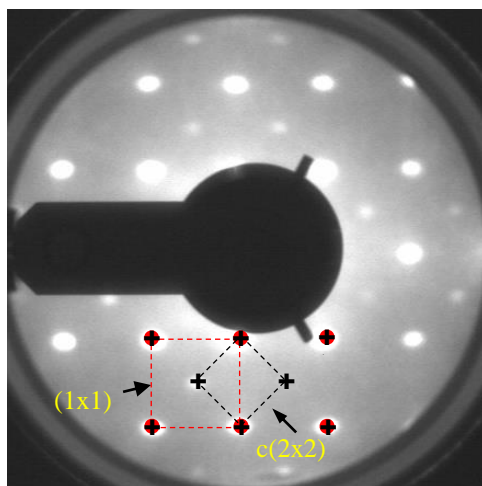


Figure III. 7 : Diagramme LEED, enregistré à 150 eV, sur un substrat de $\text{LaO}(001)$ propre : la cellule unitaire (1x1) est représentée par "●" et la reconstruction $c(2 \times 2)$ par "+".

Le diagramme LEED montre une reconstruction de surface de type $c(2 \times 2)$. La cellule unitaire de la surface idéale (1x1) est représentée par le carré rouge tandis que celle de la reconstruction de surface est représentée par le carré noir. Nous attribuons cette reconstruction à une surface terminée LaO mais présentant des lacunes d'O (LaO_x avec $x < 1$) où un atome d'oxygène sur deux est manquant (figure III.8 (b)) [19].

A notre connaissance, une telle reconstruction n'a encore jamais été rapportée dans la littérature. Cependant, l'équipe de S. Gaillard avait observé des tiges additionnelles de très faibles intensités dans la direction $\langle 110 \rangle$ sur les diagrammes RHEED, et les avait attribuées à une surstructure (2x2) [27]. En réalité, il semblerait qu'il s'agissait bien de la reconstruction $c(2 \times 2)$.

Par ailleurs, pour des échantillons préparés sous ultravide, des surfaces idéales (1x1) ont été mentionnées [5,13,14,28]. Les reconstructions (5×5) et $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ ont également été observées expérimentalement suite à des conditions de préparation particulières [29–31] et non sous ultravide. Ainsi, C.H. Lanier et al. ont observé une surstructure $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ après

un recuit entre 1100°C et 1500°C sous atmosphère contrôlée (20% de O_2 / 80% de N_2) [32]. Leur modèle, obtenu par les méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT), est basé sur une surface terminée par un plan de LaO mais contenant une lacune de La par cellule unité. La reconstruction (5×5) obtenue après un recuit à 1500°C pendant 20 heures à pression atmosphérique est attribuée à des défauts volumiques (macles $\{100\}$) induits par la transition de phase lors du recuit et à des réarrangements de marches [29,30]. J. Jacobs et al., bien qu'ayant démontré que l'énergie de surface d'un plan de LaO était inférieure à celle d'un plan de AlO_2 [33], proposent un modèle pour cette reconstruction (5×5) basé sur des clusters de AlO_2 liés aux atomes de La, en se référant au modèle DAS (Dimer Adatom Stacking fault) [30]. Ce modèle bien connu pour la surface de $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ nous semble peu applicable ici sur une surface (001) . La reconstruction (2×1) qui a été suggérée par l'étude théorique (DFT) de J.L. Tang et al. [31] est attribuée à des lacunes d'O dans le plan de surface LaO suite à la désorption d'O lors du recuit. C'est également ce modèle que nous adopterons ici pour expliquer la reconstruction obtenue.

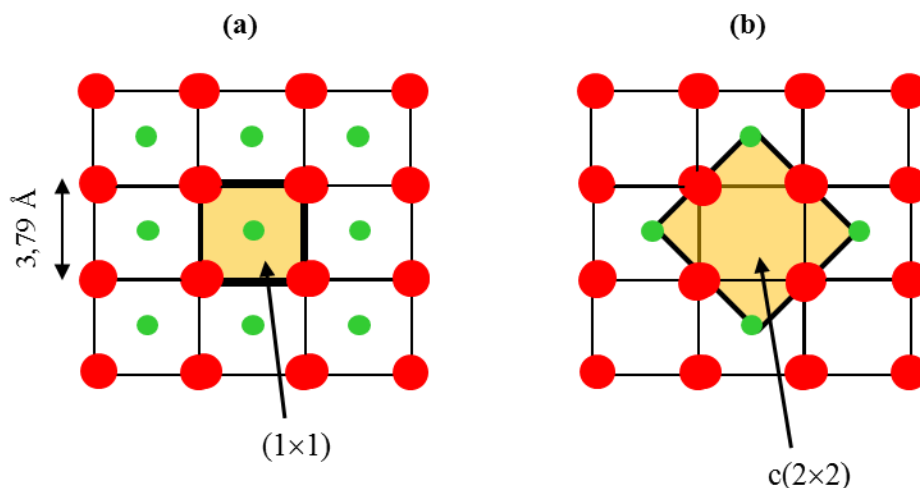


Figure III. 8 : (a) Schéma de vue de dessus du plan terminé par La-O de $\text{LaAlO}_3(001)$, (b) le modèle de la reconstruction de surface $c(2 \times 2)$ due aux lacunes d'oxygène.

III.4 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par XPD

III.4.1 Introduction

Dans cette partie, nous étudierons la surface de $\text{LAO}(001)$ par la technique XPD. Les résultats expérimentaux obtenus in-situ à haute résolution angulaire sont comparés à ceux obtenus par simulation, en diffusion multiple, à l'aide du programme MsSpec élaboré par D. Sébilleau de l'IPR de Rennes.

L'interprétation des structures dans les modulations XPD est relativement simple, malgré la présence des pics d'interférence dans certains des cas. En effet, du fait de la directionnalité du facteur de diffusion conduisant à un effet de focalisation des électrons photoémis, la diffusion est importante uniquement le long des chaînes d'atomes. Ceci permet donc de corrélérer les structures dans les modulations aux directions de grandes densités atomiques. C'est d'ailleurs cette relative simplicité d'interprétation des structures qui a contribué en grande partie à l'utilisation de l'XPD comme méthode pour l'étude structurale des surfaces.

A notre connaissance, seules les équipes de H. Mortada [19] et de M. El Kazzi [11] ont mené des études XPD de la face (100) du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$. Par contre, plusieurs études par XPD ont été publiées concernant par exemple la croissance de HfO_2 sur $\text{Si}(001)$ [13,14], de PbTiO_3 sur SrTiO_3 [36], ou de l'adsorption de glycine sur $\text{TiO}_2(110)$ [37], ou encore d'impuretés de Ta dans KNbO_3 [38]. Mais aucune de ces études n'a confronté ses résultats XPD expérimentaux à des calculs de simulations.

III.4.2 Détermination des facteurs de diffusion

La figure III.9 montre une représentation polaire de l'amplitude de l'onde d'un photoélectron du niveau de cœur O1s (énergie cinétique = 955 eV) diffusé par des atomes de Al (courbe bleu), La (courbe rouge) et O (courbe verte) déterminée à l'aide du code de calcul MsSpec.

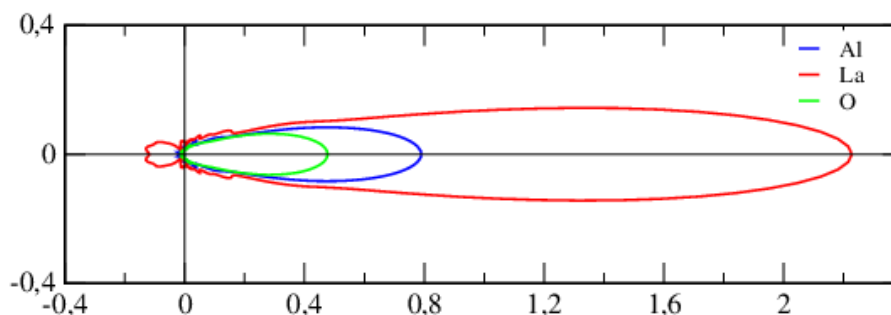


Figure III. 9 : Représentation polaire de l'amplitude de l'onde d'un photoélectron du niveau de cœur O1s (énergie cinétique = 955 eV) diffusé par des atomes de Al (courbe bleu), La (courbe rouge) et O (courbe verte).

Nous remarquons que cette amplitude croît lorsque le numéro atomique (Z) augmente, en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [39]. D'après cette figure, on constate que le facteur de diffusion des atomes de La ($Z=57$) est 3 fois supérieur à celui des atomes de Al ($Z=13$) et 4,5 fois plus grand que celui des atomes d'O ($Z=8$). Ces valeurs sont comparables à celles rapportées par Jablonski et al. [40]. Dès lors, il faut s'attendre à ce que la position des

atomes de La dans la structure cristallographique impose les pics principaux sur les diagrammes XPD expérimentaux que les 2 autres éléments (O et Al).

III.4.3 Etude structurale par XPD de $\text{LaAlO}_3(001)$

Nous avons choisi le plan azimutal (100) pour étudier par XPD la structure cristallographique du substrat $\text{LAO}(001)$. Notons que la reconstruction de surface n'a pas d'influence significative ni sur les diagrammes XPD expérimentaux, ni sur ceux obtenus par simulation en utilisant le code MsSpec. Ceci a été déjà démontré dans le cas de substrats de Si [41] et de SiC [42].

III.4.3.a Caractérisation par XPD des plans (100) du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$

L'azimut (100) du LAO, présente deux types de plans parallèles qui coexistent alternativement. Le premier, noté (A), est un plan qui contient autant d'atomes de La que d'atomes d'O : c'est un plan LaO . Le second, noté (B) possède deux atomes d'O pour un atome d'Al : c'est un plan AlO_2 . La distance entre les plans est de 1.894 \AA ($a_{\text{LAO}}/2$). La figure III.10 montre, en vue de dessus, l'empilement alternatif de ces deux plans.

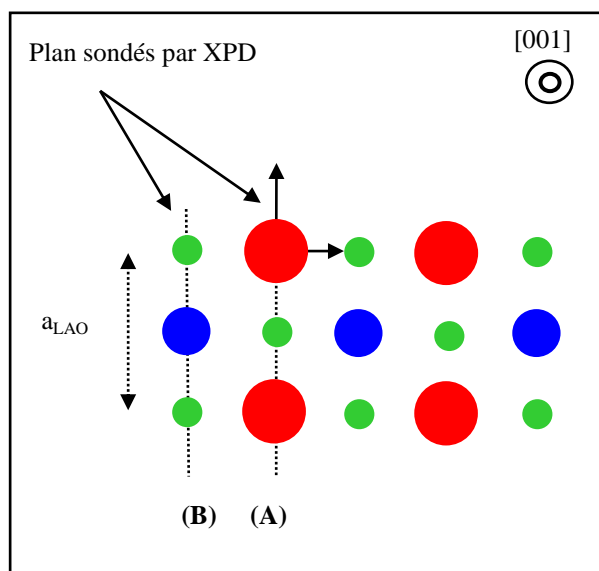


Figure III. 10 : Représentation en coupe des plans (100) (vue de dessus), perpendiculaires à la surface (001) de LAO : (A) plan LaO et (B) plan AlO_2 .

III.4.3.a.i Lanthane (La) comme atome émetteur de photoélectrons

La figure III.11, montre l'arrangement atomique théorique dans le plan A (LaO) ainsi que les principales directions cristallographiques liant l'atome émetteur de La aux atomes diffuseurs les plus proches. Ces directions correspondent aux positions atomiques susceptibles de donner des pics de diffusion vers l'avant en diffraction de photoélectrons.

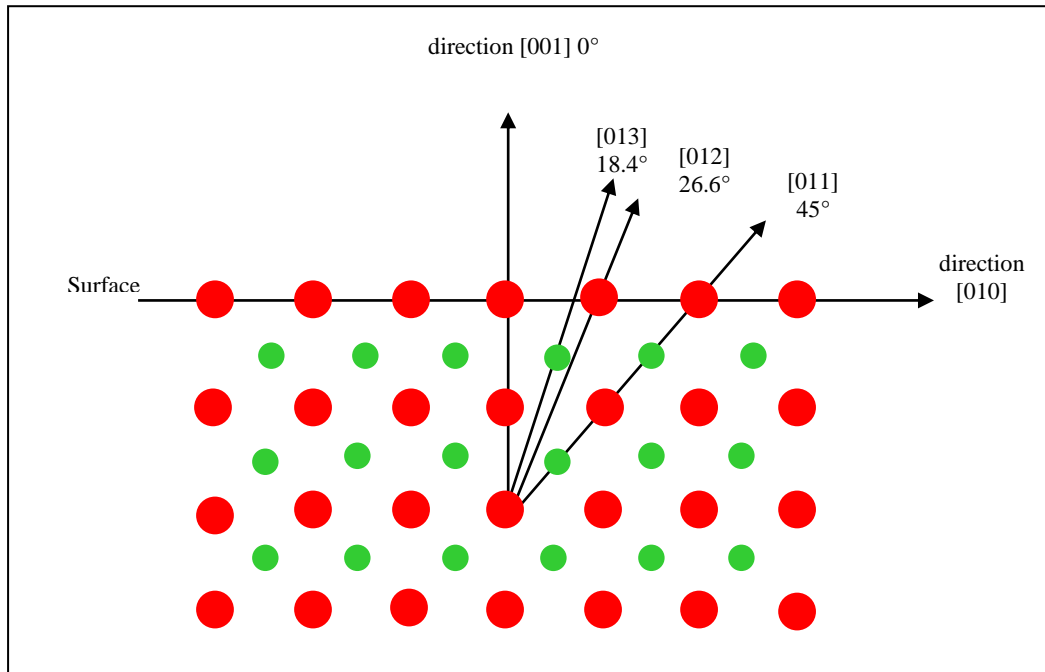


Figure III. 11 : Représentation de l'arrangement atomique théorique dans le plan (A) (figure III.8) ainsi que des directions cristallographiques liant l'atome émetteur La aux atomes diffuseurs les plus proches dans les plans (100).

En raison de la forte directionnalité du facteur de diffusion (figure III.9), le premier voisin de l'atome émetteur correspond à l'atome diffuseur le plus proche dans une direction cristallographique donnée. D'après la figure III.11, le plus proche voisin de l'atome émetteur de La est un diffuseur d'O qui se trouve à une distance de 2.68 \AA , dans la direction [011] situé à 45° . Le deuxième plus proche voisin est un diffuseur de La suivant la direction [001] (0°) situé à la distance de 3.788 \AA . La chaîne atomique le long de cette direction ne contient que des atomes de La à fort pouvoir de diffusion. La direction [011] étant un axe de symétrie, les directions [013] à 18.4° et [031] à 71.5° correspondent au 3^{èmes} voisins d'O à une distance égale de 5.99 \AA tandis que les directions [012] à 26.6° et [021] à 63.4° ont des diffuseurs de La en 4^{èmes} voisins (8.47 \AA).

La figure III.12 (a) représente le diagramme XPD expérimental du niveau de cœur La4d . Les modulations d'intensités bien marqués, et les maxima d'intensité à 0° et 45° peuvent être directement reliés à des directeurs cristallographiques émetteur/diffuseur conformément à la diffusion vers l'avant (figure III.10).

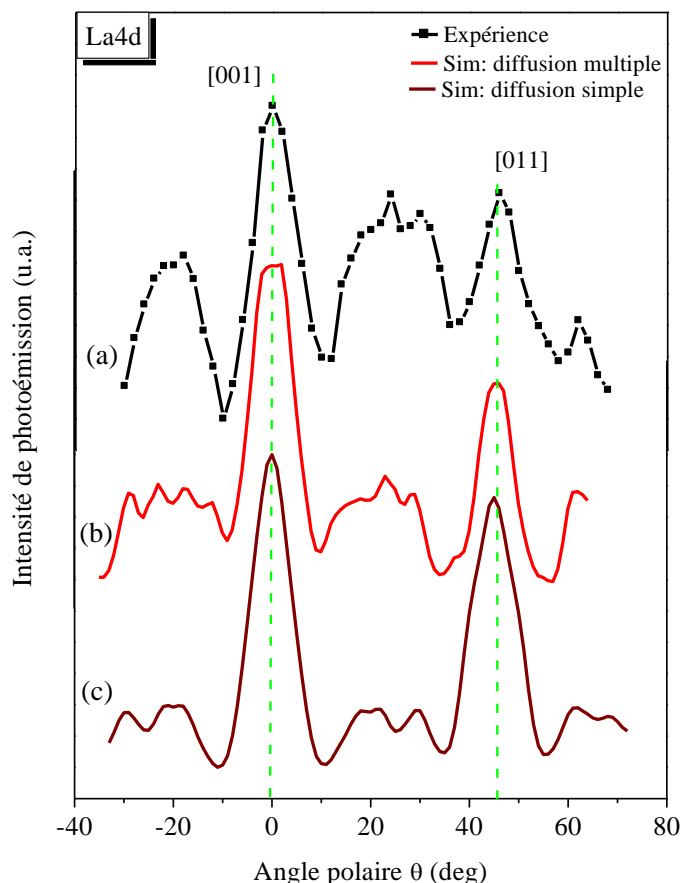


Figure III. 12 : Comparaison des spectres XPD du niveau de cœur La4d obtenus expérimentalement (a) et par simulation : (b) diffusion multiple et (c) en diffusion simple. Les calculs en diffusion multiple sont faits avec un ordre de diffusion égal à 4.

Par ailleurs, la large structure, située entre $\sim 15^\circ$ et 35° , peut être attribué à la fois à la diffusion multiple suivant les deux directions cristallographiques $[013]$ (18.4°) et $[012]$ (26.6°) et au phénomène d'interférence [43].

La comparaison des diagrammes XPD expérimental (figure III.12 (a)) et simulés en diffusion multiple (figure III.12 (b)) et en diffusion simple (figure III.12 (c)) du niveau de cœur La4d montre un très bon accord, validant ainsi l'ensemble des approximations faites sur le code MsSpec et qui seront discutées plus en détail dans le chapitre V. En effet, on retrouve l'ensemble des structures prédites par la diffusion vers l'avant le long des directions

atomiques à 0° , 18.4° , 26.6° , 45° et 63.4° . Ceci étant dit, la simulation en diffusion multiple reproduit mieux le diagramme XPD expérimental, notamment au niveau de la large structure située entre $\sim 15^\circ$ et 35° , et des intensités relatives entre les structures à 0° et 45° .

III.4.3.a.ii Oxygène (O) comme atome émetteur de photoélectrons

Les atomes d'O sont présents dans les 2 plans (100) (A et B) avec des sites émetteurs inéquivalents.

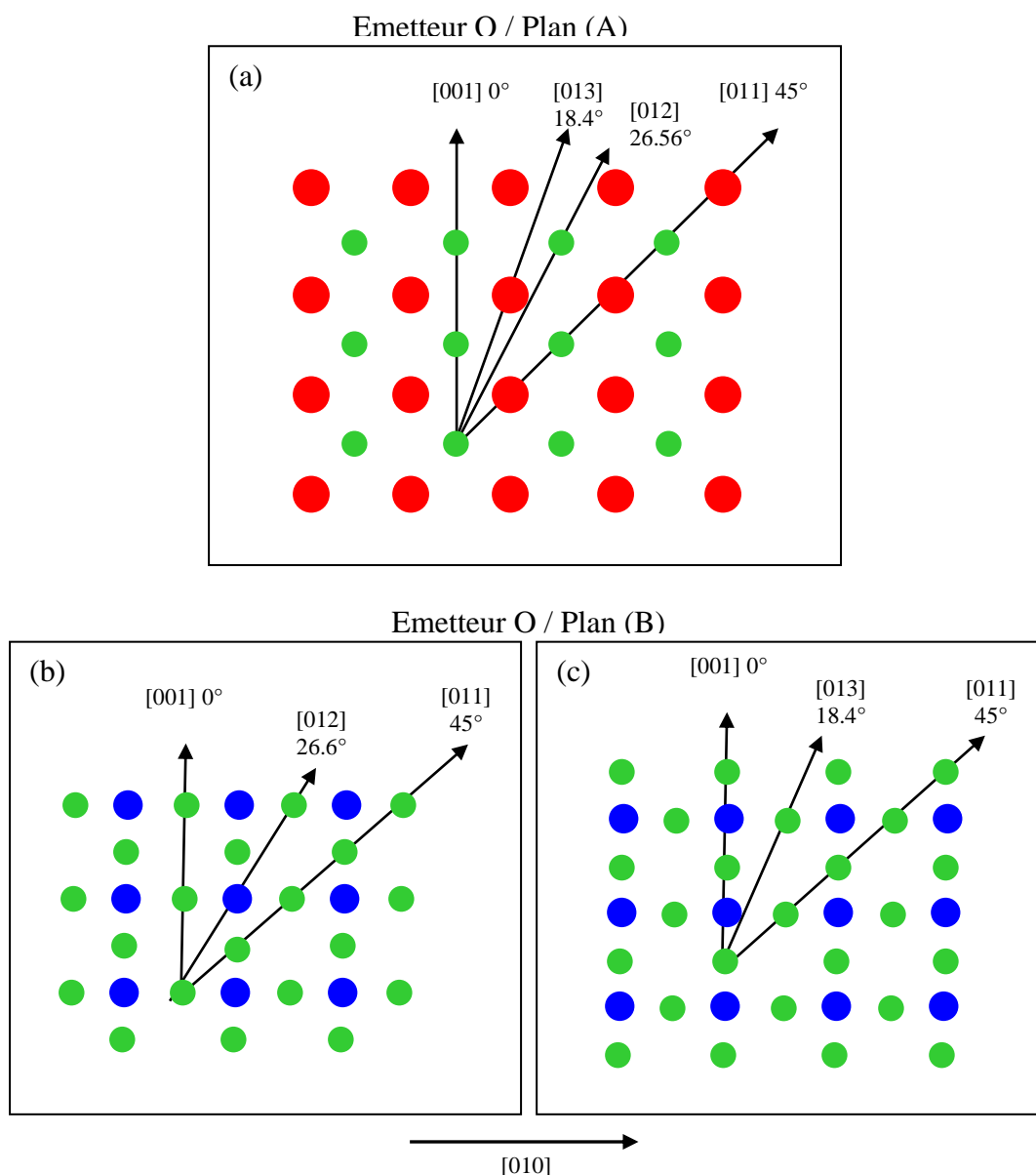


Figure III. 13 : Représentation théorique de l'arrangement atomique ainsi que des directions cristallographiques liant l'atome émetteur O aux atomes diffuseurs les plus proches dans les plans (100) : dans le plan (A) (a) et dans le plan (B) (b, c).

La figure III.13, montre la représentation théorique de l'arrangement atomique ainsi que les principales directions cristallographiques liant l'atome émetteur d'O avec les atomes diffuseurs les plus proches dans les différents plans (100) (A et B).

Dans le cas du plan (A) (figure III.13 (a)), le plus proche voisin est un atome de lanthane situé à une distance de 2.68 Å dans la direction [011] (45°). Le deuxième plus proche voisin est un atome d'O dans la direction [001] (0°) et situé à 3.788 Å. Dans le plan (B) l'oxygène est présent comme émetteur dans deux configurations différentes (figure III.13 (b, c)). La direction [011] n'est plus un axe de symétrie pour ces deux configurations. Dans la première configuration (figure III.13 (b)), les plus proches voisins de l'atome émetteur (O) sont dans l'ordre, l'O dans les directions [011] à 45° à 2.68 Å et [001] à 0° à 3.78 Å et ensuite l'Al dans la direction [012] à 26.6° à 4.23 Å. Pour la deuxième configuration (figure III.13 (c)), le plus proche voisin, pour l'atome émetteur (O), se trouve dans la direction [001] à 0° à la distance 1.89 Å (Al), les 2^{èmes} et 3^{èmes} voisins se trouvant respectivement suivant les directions [011] à 45° à 2.68 Å (O) et [021] à 63.4° à 4.23 Å (Al). Ceci illustre bien l'inéquivalence des 2 sites d'O dans le plan B. Les principales directions liant l'atome d'O (émetteur) aux atomes diffuseurs dans les 3 situations restent cependant les mêmes.

La figure III.14 (a) représente le diagramme XPD expérimental du niveau de cœur O1s. L'interprétation de ce diagramme est délicate en raison de l'existence de 3 sites d'O émetteurs inéquivalents. En effet, le diagramme XPD résulte de la convolution des 3 configurations d'O émetteur. Seuls deux maxima sont clairement observables à 0° et 45° , correspondant aux plus proches voisins dans les directions [001] et [011]. La structure plus large aux alentours de 20° , peut être attribuée à la diffusion vers l'avant suivant les directions cristallographiques [013] à 18.4° et [012] à 26.6° , comme le montre clairement le diagramme obtenu par simulation (figure III.14 (b)). Ici les effets d'interférences entre les pics situés à 0° et 45° semblent moins marqués du fait de la présence de ce double pic entre 10° et 30° .

La comparaison des diagrammes XPD expérimental (figure III.14 (a)) et simulé, en diffusion multiple (figure III.14 (b)), du niveau de cœur O1s montre un très bon accord tant au niveau de la structuration des profils XPD qu'à celui des positions angulaires des pics. Alors qu'une comparaison du diagramme expérimental avec celui obtenue par simulation en se limitant à la diffusion simple (figure III.14 (c)) montre que cette dernière est insuffisante pour valider les résultats expérimentaux.

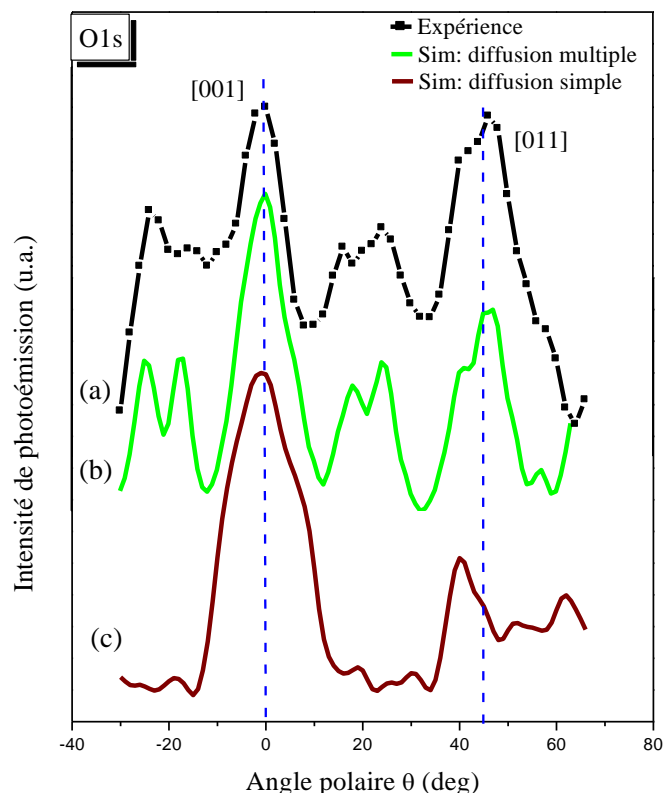


Figure III. 14 : Comparaison des profils XPD expérimental (a), simulé en diffusion multiple (b) et en diffusion simple (c) pour le niveau de cœur O1s. Les calculs en diffusion multiple sont faits avec un ordre de diffusion égal à 4.

III.4.3.a.iii Aluminium (Al) comme atome émetteur de photoélectrons

Dans le plan (100) de type (B), la densité atomique étant 1.5 fois plus importante que dans le plan (100) de type (A), les distances émetteur/diffuseur sont plus courtes. Le plus proche voisin (O) de l'atome émetteur d'Al se situe dans la direction [001] à 0° à la distance 1.89\AA (figure III.15). La direction [011] étant un axe de symétrie, les 2^{èmes} plus proches voisins se situent à 4.23\AA . Ce sont des atomes d'O dans les directions [012] à 26.6° et [021] à 63.4° . Les 3^{èmes} plus proches voisins (chaîne d'Al) sont à 5.36\AA dans la direction [011] à 45° .

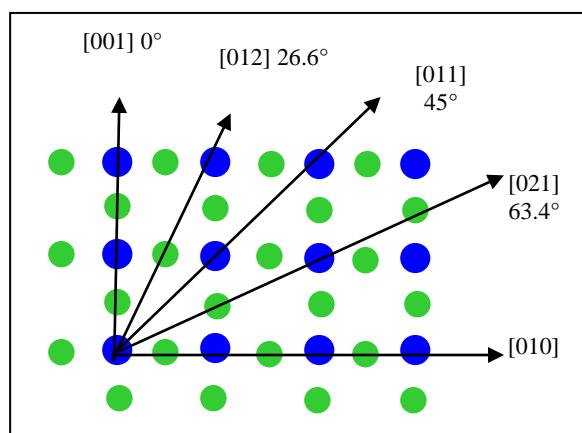


Figure III. 15 : Représentation théorique de l'arrangement atomique dans le plan (100) de type (B) ainsi que des directions cristallographiques liant l'atome émetteur d'Al aux plus proches atomes diffuseurs.

La figure III.16 (a) représente le diagramme XPD expérimental du niveau de cœur $\text{Al}2s$. On constate que le diagramme est bien structuré. Les 3 maxima à 0° , 45° et 63° peuvent être attribués à la diffusion vers l'avant respectivement le long des directions $[001]$, $[011]$ et $[021]$ de la figure III.15. Néanmoins, la structure large aux alentours de 30° ne peut être interprétée sans tenir compte des effets d'interférences. Les contrastes sont très marqués sur ce diagramme, en accord avec le fait que les atomes diffuseurs sont très proches de l'atome émetteur d'Al car le plan est dense. Ceci est notamment le cas pour les pics à 26 et 63° induits par l'O pourtant faible diffuseur. Le pic à 45° est également plus intense que pour les 2 précédents (figure III.12 et III.13). L'augmentation de la distance interatomique est compensée par le fait que l'Al est un plus fort diffuseur.

La comparaison du diagramme XPD expérimental (figure III.16 (a)) avec celui simulé (figure III.16 (b, c)) du niveau de cœur $\text{Al}2s$ montre là encore un très bon accord avec le calcul en diffusion multiple (figure III.16 (b)). En effet, on retrouve l'ensemble des structures prédites par la diffusion vers l'avant le long des directions atomiques à 0° ; $26,6^\circ$; 45° et $63,4^\circ$. Une différence au niveau des intensités relatives des pics à 45° et $63,4^\circ$ peut être notée. Elle est attribuée au fait que les résultats obtenus expérimentalement sont quelque peu perturbés par la fonction d'instruments de notre dispositif expérimental qui provoque une baisse significative du signal de photoémission aux forts angles. Par ailleurs, la comparaison du profil XPD expérimental avec celui obtenu par simulation en diffusion simple (figure III. 16 (c)) montre, encore une fois, que les calculs effectués en diffusion simple sont insuffisants pour valider les diagrammes expérimentaux.

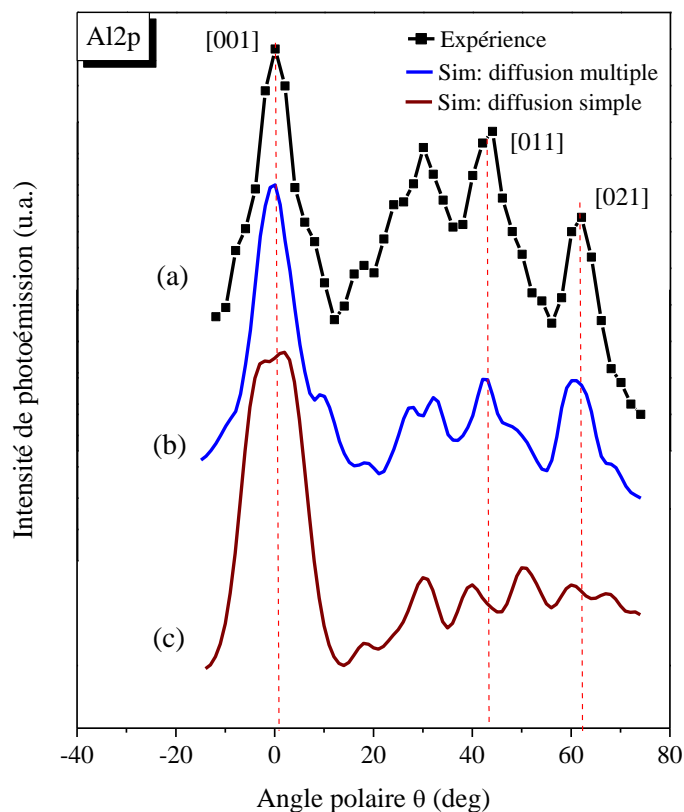


Figure III. 16 : Comparaison des profils XPD expérimental (a), simulés en diffusion multiple (b), et en diffusion simple (c) pour le niveau de cœur $\text{Al}2s$. Les calculs en diffusion multiple sont faits avec un ordre de diffusion égal à 4.

III.5 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(111)$ par RHEED et LEED

III.5.1 Caractérisation par RHEED

La figure III.17 montre les diagrammes RHEED obtenus à partir du substrat $\text{LaO}(111)$ pour les directions azimutales $\langle 1-10 \rangle$ et $\langle 1-21 \rangle$, après nettoyage in-situ par recuit à 900°C pendant 1 heure.

Ces diagrammes présentent des raies fines, et des lignes de Kikuchi bien apparentes attestant de la bonne qualité cristalline de la surface. Les tiges entières sont représentées par des flèches noires tandis que les tiges additionnelles sont repérées par des flèches rouges (figure III.17 (b)). Ces dernières traduisent l'apparition après recuit d'une reconstruction de surface.

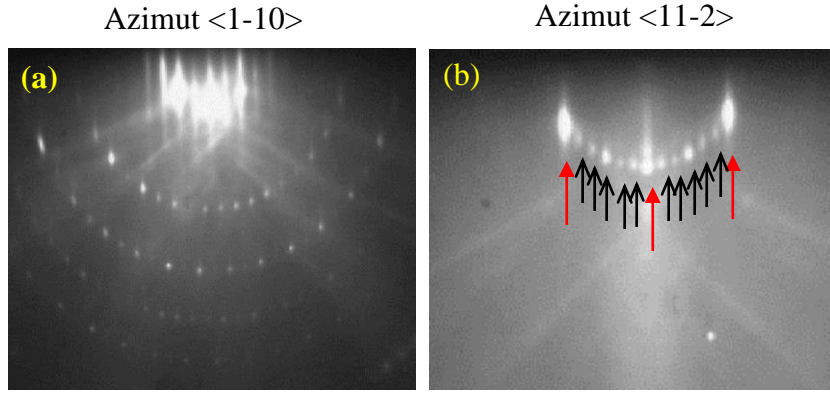


Figure III. 17 : Clichés RHEED obtenus dans les azimuts $\langle 1-10 \rangle$ (a) et $\langle 11-2 \rangle$ (b) à partir d'une surface $\text{LAO}(111)$ recuite à 900°C pendant 1h.

Afin de déterminer cette dernière, nous avons reconstitué le diagramme de diffraction en vue de dessus sur la figure III.18 (a). Les taches rouges correspondent aux nœuds de la surface idéale tandis que les taches noires sont dues aux structures additionnelles de la reconstruction de surface. La cellule élémentaire de la surface idéale (1×1) est définie à partir des vecteurs $(\vec{b}_{v3}, \vec{b}_{v4})$ tandis que les vecteurs $(\vec{b}_{s3}, \vec{b}_{s4})$ définissent la cellule élémentaire de la reconstruction de surface. On peut de nouveau exprimer, dans le réseau réciproque, les vecteurs de base de la reconstruction de surface en fonction des vecteurs de la cellule (1×1) :

$$\begin{pmatrix} b_{s3} \\ b_{s4} \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} b_{v3} \\ b_{v4} \end{pmatrix} \quad \text{Où } N = \begin{pmatrix} 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} \text{ est la matrice de passage} \quad (\text{III.5})$$

La matrice de passage M dans le réseau direct entre $(\vec{a}_{v3}, \vec{a}_{v4})$ et $(\vec{a}_{s3}, \vec{a}_{s4})$, déduite de N , est la suivante :

$$\begin{pmatrix} a_{s3} \\ a_{s4} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} a_{v3} \\ a_{v4} \end{pmatrix} \quad \text{Où } M = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

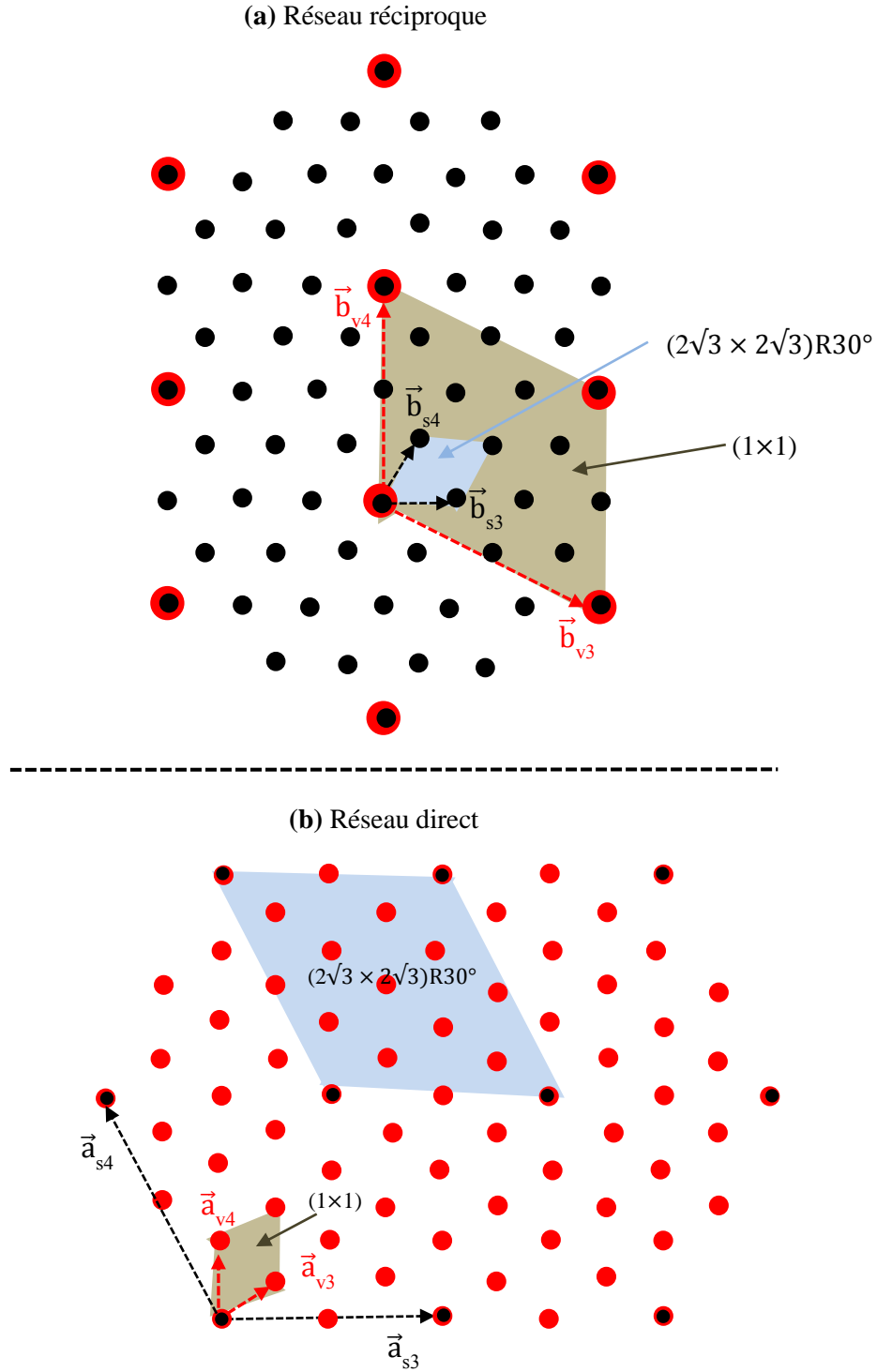


Figure III. 18 : Représentation schématique dans les réseaux réciproque (a) et direct (b), de la cellule unité (1×1) : "●" et de la reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$: "●", d'une surface $\text{LaAlO}_3(111)$.

On peut déduire de la représentation schématique du réseau direct (figure III.18 (b)) que la reconstruction de la surface $\text{LaAlO}_3(111)$ propre est une reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ [44].

III.5.2 Caractérisation par LEED

La figure III.19 montre le diagramme LEED enregistré avec une énergie d'électrons incidents de 170 eV. Aucun diagramme n'a pu être observé pour des énergies inférieures à $\sim 150\text{eV}$ en raison du fort effet de charge relevé à la surface du substrat isolant de $\text{LaAlO}_3(111)$ (comme ce fut déjà le cas pour la surface $\text{LaAlO}_3(001)$). Nous avons reporté sur le cliché LEED la cellule unité de la surface idéale (1×1) en bleu ainsi que celle due à la reconstruction $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ en rouge. Normalement, ce diagramme devrait être identique au schéma de la figure III.17 (a). En réalité, si les tâches liées à la surface idéale (1×1) sont toutes bien présentes, seules quelques-unes correspondants à la reconstruction $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ sont difficilement visibles sur le diagramme LEED. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cela. Tout d'abord, le phénomène d'effet de charge d'une surface isolante nous oblige à augmenter l'énergie des électrons incidents. A ces énergies, la technique LEED est moins sensible à la surface. Ensuite, comme la longueur de cohérence du LEED est supérieure à celle de la technique RHEED, si l'extension du domaine de surface reconstruit $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ est petit, on peut difficilement l'observer correctement en LEED.

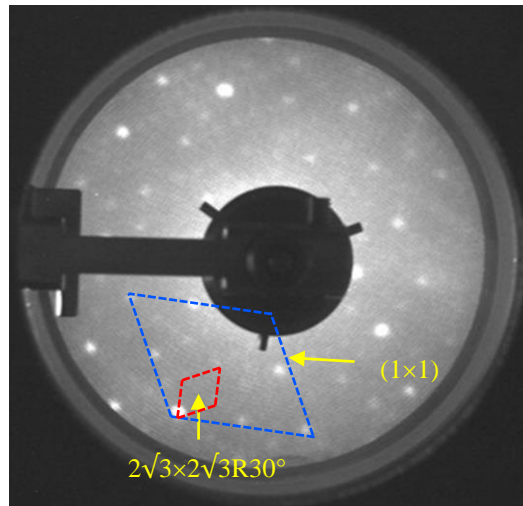


Figure III. 19 : Diagramme LEED enregistré à 150 eV, sur une surface $\text{LaAlO}_3(111)$ propre reconstruite $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$.

De rares études concernant la face (111) de LaAlO_3 ont été rapportées dans la littérature. A notre connaissance, une seule étude a été effectuée sur $\text{LaAlO}_3(111)$ par S. Middey et al. [45], où la croissance des couches minces de $\text{LaAlO}_3(111)$ sur LaNiO_3 a été étudiée. Notre équipe a été la première à démontrer la présence d'une reconstruction de surface $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ du $\text{LaAlO}_3(111)$ [44].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une caractérisation chimique par XPS, et structurale par RHEED, LEED et XPD des substrats massifs de $\text{LAO}(001)$ et de $\text{LAO}(111)$.

Dans le cas de $\text{LAO}(001)$, nous avons effectué une caractérisation complète par diffraction de photoélectrons X où un bon accord entre les calculs théoriques basés sur la diffusion multiple, et les résultats expérimentaux a été observé. Comme l'énergie cinétique des photoélectrons pour les oxydes high-k est supérieure à $\sim 500\text{eV}$, les pics XPD sont dominés par les phénomènes de diffusion vers l'avant. Néanmoins, il faut aussi tenir compte du phénomène d'interférences entre rangées atomiques. Les simulations des spectres XPD utilisant le code MsSpec ont montrés que ces derniers dépendent essentiellement de deux paramètres : la distance émetteur-diffuseur et la nature chimique du diffuseur. Ainsi, si le diffuseur est très proche, on observe systématiquement un pic dans la direction émetteur/diffuseur (même pour l'O, faible diffuseur). A distance égale, les contrastes sont plus marqués quand il s'agit d'un diffuseur de La. En effet, une comparaison des facteurs de diffusions des atomes de La, d'Al et de l'O déterminés par MsSpec montre que celui des atomes de La est 3 fois supérieur à celui de Al et 4,5 fois plus grand que celui de l'O. De ce fait, le sous-réseau de La impose l'émergence de nombreux pics. C'est également pour cette raison que la diffusion simple suffit à décrire l'XPD du lanthane alors que pour les éléments plus légers les diagrammes XPD ne peuvent être simulés qu'avec de la diffusion multiple.

Pour ce qui est du substrat $\text{LAO}(111)$, les données en termes de physique des surfaces sont rares dans la littérature. Le procédé de nettoyage est différent à celui utilisé pour $\text{LAO}(001)$. En effet, après rinçage ex-situ, un recuit in-situ à 900°C pendant une heure est suffisant pour rendre la surface propre et caractérisée par la reconstruction $\text{LAO}(111)-2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}\text{R}30^\circ$. Cette dernière n'a été identifiée que par RHEED et LEED. L'évolution et la transformation du dispositif expérimental expliquent la raison pour laquelle les analyses en photoémission n'ont pu être effectuées sur les substrats de $\text{LAO}(111)$ lors de mes séjours à Mulhouse.

Références du chapitre III

- [1] Diani M, Kubler L, Bischoff J L, Grob J J, Prévot B and Mesli A 1995 Synthesis of epitaxial $\text{Si}1 - y\text{Cy}$ alloys on $\text{Si}(001)$ with high level of non-usual substitutional carbon incorporation *J. Cryst. Growth* **157** 431–5
- [2] Diani M, Mesli A, Kubler L, Claverie A, Balladore J L, Aubel D, Peyre S, Heiser T and Bischoff J L 1995 Observation of Si out-diffusion related defects in SiC growth on $\text{Si}(001)$ *Mater. Sci. Eng. B* **29** 110–3
- [3] Aït-Mansour K, Kubler L, Dentel D, Bischoff J-L, Diani M and Feuillet G 2003 Influence of the surface-termination of hexagonal $\text{SiC}(0\ 0\ 0\ 1)$ on the temperature dependences of Ge growth modes and desorption *Surf. Sci.* **546** 1–11
- [4] Aït-Mansour K, Dentel D, Kubler L, Diani M, Derivaz M and Bischoff J L 2007 Original Ge-induced phenomena on various $\text{SiC}(0\ 0\ 0\ 1)$ reconstructions *J. Phys. Appl. Phys.* **40** 6225
- [5] Kawanowa H, Ozawa H, Ohtsuki M, Gotoh Y and Souda R 2002 Structure analysis of $\text{LaAlO}_3(0\ 0\ 1)$ surfaces by low energy neutral scattering spectroscopy *Surf. Sci.* **506** 87–92
- [6] Howard C J, Kennedy B J and Chakoumakos B C 2000 Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition *J. Phys. Condens. Matter* **12** 349
- [7] Bueble S, Knorr K, Brecht E and Schmahl W W 1998 Influence of the ferroelastic twin domain structure on the $\{100\}$ surface morphology of LaAlO_3 HTSC substrates *Surf. Sci.* **400** 345–55
- [8] Wang Z L and Shapiro A J 1995 Studies of LaAlO_3 “100” surfaces using RHEED and REM. II: 5×5 surface reconstruction *Surf. Sci.* **328** 159–69
- [9] De Rango C, Tsoucaris G and Zelwer C 1966 Contribution a l’étude de la structure cristalline de LaAlO_3 *Acta Crystallogr.* **20** 590–2
- [10] Hayward S A, Morrison F D, Redfern S A T, Salje E K H, Scott J F, Knight K S, Tarantino S, Glazer A M, Shuvaeva V, Daniel P, Zhang M and Carpenter M A 2005 Transformation processes in LaAlO_3 : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies *Phys. Rev. B* **72** 054110
- [11] El Kazzi M, Merckling C, Delhaye G, Arzel L, Grenet G, Bergignat E and Hollinger G 2006 Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO_3 film grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** 954–8
- [12] Schmidt D A, Ohta T, Yu Q and Olmstead M A 2006 Influence of perovskite termination on oxide heteroepitaxy *J. Appl. Phys.* **99** 113521
- [13] Maksimov O, Heydemann V D, Fisher P, Skowronski M and Salvador P A 2006 Structural properties of SrO thin films grown by molecular beam epitaxy on LaAlO_3 substrates *Appl. Phys. Lett.* **89** 262903

- [14] Van der Heide P A W and Rabalais J W 1998 Photoelectron spectroscopic study of the temperature-dependent termination of the $\text{LaAlO}_3(100)$ surface *Chem. Phys. Lett.* **297** 350–6
- [15] Merckling C, El-Kazzi M, Delhay G, Favre-Nicolin V, Robach Y, Gendry M, Grenet G, Saint-Girons G and Hollinger G 2007 Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO_3 thin films grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates by molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth* **306** 47–51
- [16] Rozier Y 2007 *Caractérisation d'oxydes cristallins à haute permittivité (LaAlO_3 , SrTiO_3) en vue d'une intégration en microélectronique* (Villeurbanne, INSA)
- [17] Kazzi M E 2007 *étude par photoémission (xps & xpd) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels epitaxies sur silicium* (Ecole Centrale de Lyon)
- [18] Vasquez R P 1992 $\text{LaAlO}_3(100)$ by XPS *Surf. Sci. Spectra* **1** 361
- [19] Mortada H 2009 *Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaAlO_3* (Université de Haute Alsace-Mulhouse)
- [20] Fadley C S and Shirley D A 1970 Multiplet Splitting of Metal-Atom Electron Binding Energies *Phys. Rev. A* **2** 1109–20
- [21] Signorelli A J and Hayes R G 1973 X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Various Core Levels of Lanthanide Ions: The Roles of Monopole Excitation and Electrostatic Coupling *Phys. Rev. B* **8** 81–6
- [22] Ogasawara H, Kotani A, Potze R, Sawatzky G A and Thole B T 1991 Praseodymium 3d- and 4d-core photoemission spectra of Pr_2O_3 *Phys. Rev. B* **44** 5465–9
- [23] Park K-H and Oh S-J 1993 Electron-spectroscopy study of rare-earth trihalides *Phys. Rev. B* **48** 14833–42
- [24] Suzuki C, Mukoyama T, Kawai J and Adachi H 1998 Calculation for the charge-transfer effect of La compounds in the 3d-1 core-hole state *Phys. Rev. B* **57** 9507–14
- [25] Suzuki C, Kawai J, Takahashi M, Vlaicu A-M, Adachi H and Mukoyama T 2000 The electronic structure of rare-earth oxides in the creation of the core hole *Chem. Phys.* **253** 27–40
- [26] Teterin Y A, Teterin A Y, Lebedev A M and Ivanov K E 2004 Secondary electronic processes and the structure of X-ray photoelectron spectra of lanthanides in oxygen-containing compounds *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140** 607–12
- [27] Gaillard S, Rozier Y, Merckling C, Ducroquet F, Gendry M and Hollinger G 2005 LaAlO_3 films prepared by MBE on $\text{LaAlO}_3(001)$ and $\text{Si}(001)$ substrates *Microelectron. Eng.* **80** 146–9
- [28] Yao J, Merrill P B, Perry S S, Marton D and Rabalais J W 1998 Thermal stimulation of the surface termination of $\text{LaAlO}_3\{100\}$ *J. Chem. Phys.* **108** 1645–52

- [29] Wang Z L 1996 Steps and facets on annealed $\text{LaAlO}_3\{100\}$ and $\{110\}$ surfaces *Surf. Sci.* **360** 180–6
- [30] Jacobs J-P, Miguel M A S, Sánchez-Sánchez J E and Álvarez L J 1997 On the origin of the reconstruction of $\text{LaAlO}_3\{100\}$ surfaces *Surf. Sci.* **389** L1147–52
- [31] Jin-Long T, Jun Z, Wen-Feng Q, Jie X and Yan-Rong L 2008 Ab initio study of oxygen-vacancy $\text{LaAlO}_3(001)$ surface *Chin. Phys. B* **17** 655
- [32] Lanier C H, Rondinelli J M, Deng B, Kilaas R, Poeppelmeier K R and Marks L D 2007 Surface Reconstruction with a Fractional Hole: $(5\sqrt{5}\times 5\sqrt{5})R26.6^\circ$ $\text{LaAlO}_3(001)$ *Phys. Rev. Lett.* **98** 086102
- [33] Jacobs J-P, Miguel M A S and Alvarez L J 1997 Studies of $\text{LaAlO}_3\{100\}$ surfaces by molecular dynamics simulations *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **390** 193–8
- [34] Weier D, Flüchter C, de Siervo A, Schürmann M, Dreiner S, Berges U, Carazzolle M F, Pancotti A, Landers R, Kleiman G G and Westphal C 2006 Photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the system hafnium silicide and hafnium oxide on $\text{Si}(100)$ *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** 1055–60
- [35] Flüchter C R, de Siervo A, Weier D, Schürmann M, Berges U, Dreiner S, Carazzolle M F, Landers R, Kleiman G G and Westphal C 2006 Structure analysis of the system Hafnium/Silicon by means of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray photoelectron diffraction (XPD) *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** 1049–54
- [36] Despont L, Koitzsch C, Clerc F, Garnier M G, Aebi P, Lichtensteiger C, Triscone J-M, Garcia de Abajo F J, Bousquet E and Ghosez P 2006 Direct evidence for ferroelectric polar distortion in ultrathin lead titanate perovskite films *Phys. Rev. B* **73** 094110
- [37] Lerrotholi T J, Kröger E A, Knight M J, Unterberger W, Hogan K, Jackson D C, Lamont C L A and Woodruff D P 2009 Adsorption structure of glycine on $\text{TiO}_2(110)$: A photoelectron diffraction determination *Surf. Sci.* **603** 2305–11
- [38] Schneider B, Niemann R, Kuper C, Hesse H and Neumann M 1998 X-ray photoelectron diffraction of ABO_3 -type perovskites: site determination for dopants *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96** 37–42
- [39] Chambers S A 1992 Elastic scattering and interference of backscattered primary, Auger and X-ray photoelectrons at high kinetic energy: principles and applications *Surf. Sci. Rep.* **16** 261–331
- [40] Salvat F 2010 *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database* (National Institute of Standards and Technology)
- [41] Gewinner G, Kafader U, Wetzel P and Pirri C 1994 X-ray photoelectron diffraction from $\text{Si}(111)$: short versus longer range structural sensitivity *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** 387–99
- [42] Simon L, Bischoff J L and Kubler L 1999 X-ray photoelectron characterization of 6H- $\text{SiC}(0001)$ *Phys. Rev. B* **60** 11653–60

- [43] Agliz D, Quémerais A and Sébilleau D 1995 Splitting effects in high resolution and high energy photoelectron diffraction: the case of $\text{MgO}(001)$ *Surf. Sci.* **343** 80–6
- [44] Azzouz C B, Akremi A, Derivaz M, Bischoff J L, Zanouni M and Dentel D 2014 Two dimensional Si layer epitaxied on $\text{LaAlO}_3(111)$ substrate: RHEED and XPS investigations *J. Phys. Conf. Ser.* **491** 012003
- [45] Middey S, Meyers D, Kareev M, Moon E J, Gray B A, Liu X, Freeland J W and Chakhalian J 2012 Epitaxial growth of (111)-oriented $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$ ultra-thin superlattices *Appl. Phys. Lett.* **101** 261602

Chapitre IV

**Croissance de Fe sur des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et
 $\text{LaAlO}_3(111)$**

Introduction

La croissance épitaxiale de films de Fer sur un oxyde high-k tel que LaAlO_3 est d'un intérêt technologique certain notamment pour les composants à mémoires flash. Ces dernières, sont basées sur l'insertion de nanocristaux métalliques, agissant comme boîtes quantiques, dans une matrice isolante.

Dans ce chapitre, nous présentons la croissance de Fe sur des substrats massifs de $\text{LaAlO}_3(001)$ reconstruits $c(2 \times 2)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$ reconstruits $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ dans l'optique de pouvoir transférer les connaissances obtenues, à plus long terme, au dépôt de Fe sur des couches minces de LaAlO_3 . L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'épitaxie.

Ce chapitre est divisé en 2 parties. La première développe la croissance de Fe sur $\text{LAO}(001)$ dont une étude complète a été menée avec l'ensemble de nos techniques d'analyses. La seconde partie présente les résultats d'une étude plus partielle sur le dépôt de Fe effectué sur $\text{LAO}(111)$ du fait de ma présence durant un temps limité sur le dispositif expérimental de l'IS2M.

IV.1 Croissance de Fer sur $\text{LaAlO}_3(001)$

IV.1.1 Etude en fonction de température de dépôt

Dans ce paragraphe, nous allons étudier par la technique RHEED l'influence de la température du substrat (T_s) sur la croissance du Fer sur $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$. Les clichés RHEED de la figure IV.1, enregistrés dans l'azimut $\langle 100 \rangle$ du $\text{LAO}(001)$, résument l'évolution en fonction de T_s pour un dépôt de 10 MC de Fe. La figure IV.1 (a) correspond au substrat de $\text{LAO}(001)$ propre. Pour les plus basses températures ($\leq 350^\circ\text{C}$), la croissance est amorphe comme l'atteste le fond diffus présent sur le cliché de la figure IV.1 (b).

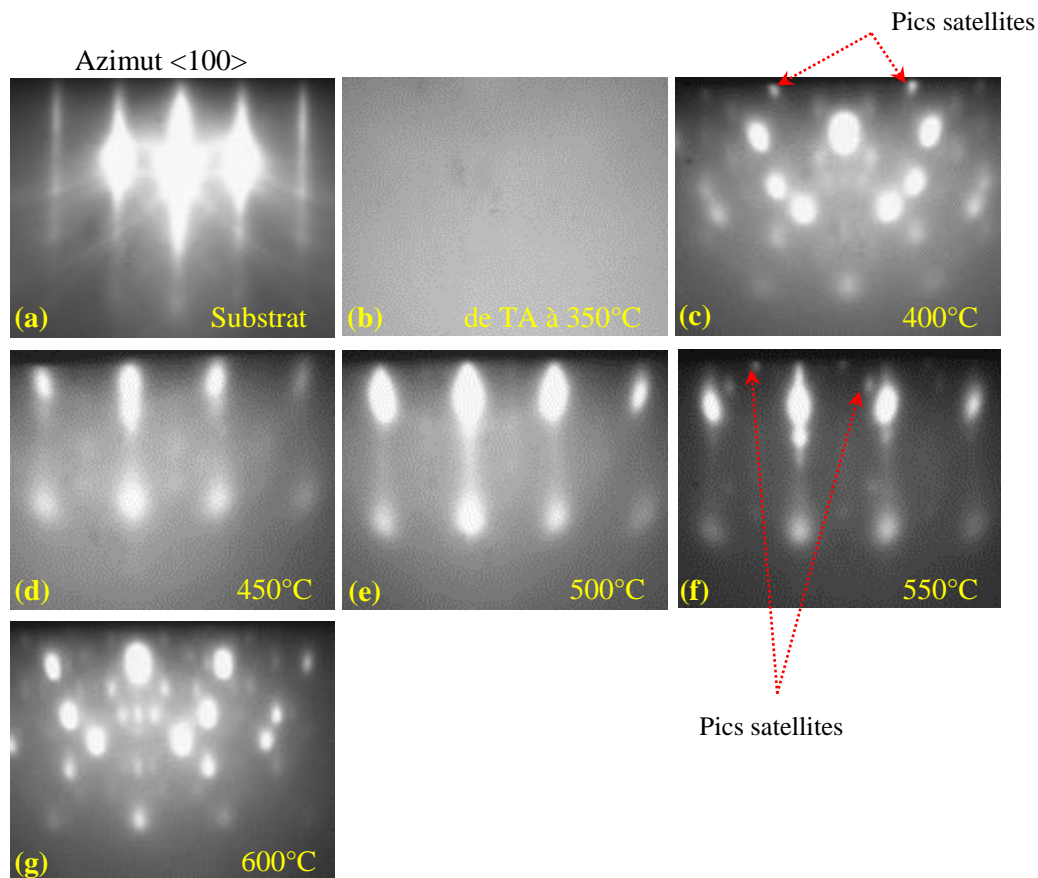


Figure IV. 1 : Evolution du diagramme RHEED, suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ de $\text{LAO}(001)$, en fonction de la température de dépôt de 10 MC de Fe : (a) substrat avant dépôt, (b) de TA à 350°C , (c) 400°C , (d) 450°C , (e) 500°C , (f) 550°C , (g) 600°C .

Les diagrammes de diffractions changent radicalement à partir de 400°C (figure IV.1 (c-g)). Ils sont désormais constitués de tâches, caractéristiques d'une diffraction en transmission à

travers des objets tridimensionnels (3D) signifiant aussi que la surface est rugueuse. Le fait d'observer un réseau de tâches signifie que ces objets sont cristallins.

Le cliché RHEED après dépôt de 10 MC de Fe à 400°C (figure IV.1 (c)) nous permet d'observer une superposition de différents types des tâches. A ce stade, il semble que les îlots de Fe adoptent librement des orientations différentes qui sont à chaque fois associées à une famille de tâches spécifique. Plusieurs familles de tâches (non représentées) peuvent également être observées suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$, et confirment cette interprétation. Notons également que la présence de quelques tâches satellites sur le diagramme RHEED de la figure IV.1 (c)), pourraient indiquer la présence de défauts cristallographiques dans les îlots, comme des dislocations ou/et des macles. Toutefois, pour une température de croissance de 450°C (figure IV.1 (d)), une seule famille de tâches est présente. L'ordonnement des îlots de Fe sur la surface de $\text{LAO}(001)$ devient plus important à cette température, ce qui conduit à une orientation et une relation d'épitaxie unique des îlots de Fe sur la surface (001) du LAO.

Pour un dépôt de Fe à 500°C (figure IV.1 (e)), les tâches satellites disparaissent et la qualité cristalline des îlots devient meilleure. En effet une seule famille de tâches est visible, indiquant cette fois-ci une relation d'épitaxie unique de l'ensemble des îlots de Fe. En se basant sur l'indexation de ces tâches suivant les deux azimuts $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, on peut en déduire la relation d'épitaxie entre les deux éléments Fe et $\text{LAO}(001)$ (elle sera décrite en détail dans le paragraphe IV.1.2.a.ii.i). En augmentant la température de dépôt, la qualité cristallographique des îlots se détériore, comme l'atteste le cliché RHEED à 550°C (figure IV.1 (f)), où les tâches satellites réapparaissent. La présence de ces tâches à 450°C et 550°C (figure IV.1 (d, f)) est vraisemblablement liée au fait qu'à l'interface entre un métal ou un semi-conducteur et un oxyde de nombreux défauts cristallin [1–3] sont générés et sont susceptibles de se propager à travers les îlots. Au-dessus de 550°C, le diagramme RHEED devient similaire à celui observé à 400°C, avec de nombreuses familles de tâches (figure IV.1 (g)) clairement visibles. A cette température, le Fe pourrait fortement interagir avec le LAO pour former un alliage d'interface et conduire à plusieurs relations d'épitaxie, comme cela a déjà été observé pour la croissance de Cr et Cu sur $\text{SrTiO}_3(100)$ [4,5].

Par conséquent, d'après les analyses RHEED, seulement une étroite fenêtre de température autour de 500°C permet une croissance cristalline des îlots de Fe, avec une relation d'épitaxie unique sur le $\text{LAO}(001)\text{-c}(2 \times 2)$.

IV.1.2 Croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(001)$ à 500°C

IV.1.2.a Etude en fonction de l'épaisseur du dépôt de Fe

Ayant déterminé la fenêtre de température la plus appropriée à la croissance du fer sur LAO, nous avons décidé de regarder plus en détail par RHEED la croissance à 500°C . La figure IV.2 illustre l'évolution des diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut $\langle 100 \rangle$ du LAO, en fonction de la quantité de Fe déposée à cette température spécifique de 500°C .

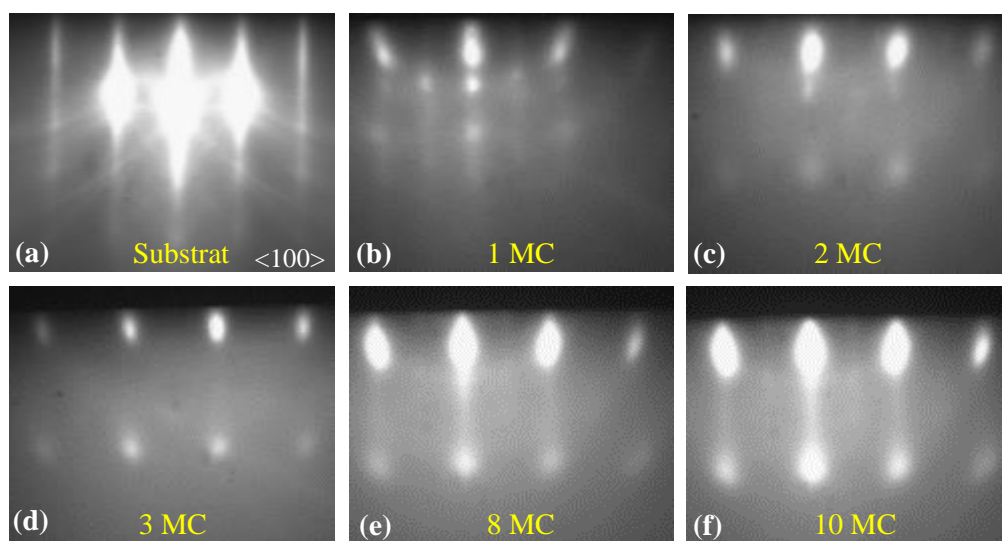


Figure IV. 2 : Evolution du diagramme RHEED, suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$, en fonction de la quantité de Fe déposée à 500°C sur $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$: 0 MC (a), 1 MC (b), 2 MC (c), 3 MC (d), 8 MC (e) et 10 MC (f).

En partant du cliché caractéristique de la surface $\text{LAO}(001)$ propre (figure IV.2 (a)), le diagramme de diffraction RHEED évolue rapidement en fonction de l'épaisseur de Fe déposée. Dès le dépôt d'une MC de Fe, des changements drastiques sont mis en évidence sur les clichés de diffraction. En effet conjointement à la disparition progressive des tiges liées au substrat, apparaissent des spots de diffraction caractéristiques de la diffraction d'électrons en transmission à travers des objets 3D en Fe (figure IV.2 (b)). C'est la mise en évidence d'un mode de croissance Volmer-Weber caractérisé par la formation immédiate d'îlots. Pour une épaisseur supérieure à 1 MC, jusqu'à 10 MC, les diagrammes de diffraction présentent des tâches de mieux en mieux définies (figure IV.2 (c-f)), indiquant une seule orientation dans le plan cristallographique de surface. On note qu'au-delà de 8 MC, les tâches de diffraction s'allongent (figure IV.2 (e, f)), indiquant une diminution de la rugosité de surface et

l'apparition progressive de facettes au-dessus des îlots de Fe. Ces facettes semblent être d'orientation (001). Notons que les faces (001) et (110) sont les plans d'équilibre de cristaux cubiques centrés. Ceci suggère que la facette (001) peut être présente même dans les premiers stades de croissance. Ainsi, à partir de 8 MC, les îlots de Fe deviennent progressivement interconnectés ou jointifs, dernière étape avant la réalisation d'une couche bidimensionnelle plane de Fe sur LAO en épitaxie quasi-parfaite.

IV.1.2.b Caractérisation chimique

Afin de déterminer la composition chimique des couches de Fe déposées sur LAO, ainsi que la qualité de l'interface Fe/LAO, des analyses XPS ont été effectuées.

Sur la figure IV.3 nous comparons les spectres généraux enregistrés (a) avant et (b) après le dépôt de 10 MC de Fe sur $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$ à 500°C . Dans la figure IV.3 (a), nous retrouvons le spectre déjà discuté et présenté dans le chapitre III. Après dépôt (figure IV.3 (b)), on remarque que l'intensité des niveaux de cœurs relatifs au substrat LAO est diminuée du fait de la présence d'une couche épaisse de Fer. Ainsi, nous observons l'apparition des pics relatifs à la présence de Fe sur la surface de substrat, le pic qu'on voit clairement c'est le niveau de cœur $\text{Fe}2p$. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons essentiellement ce dernier pour caractériser les îlots de Fe.

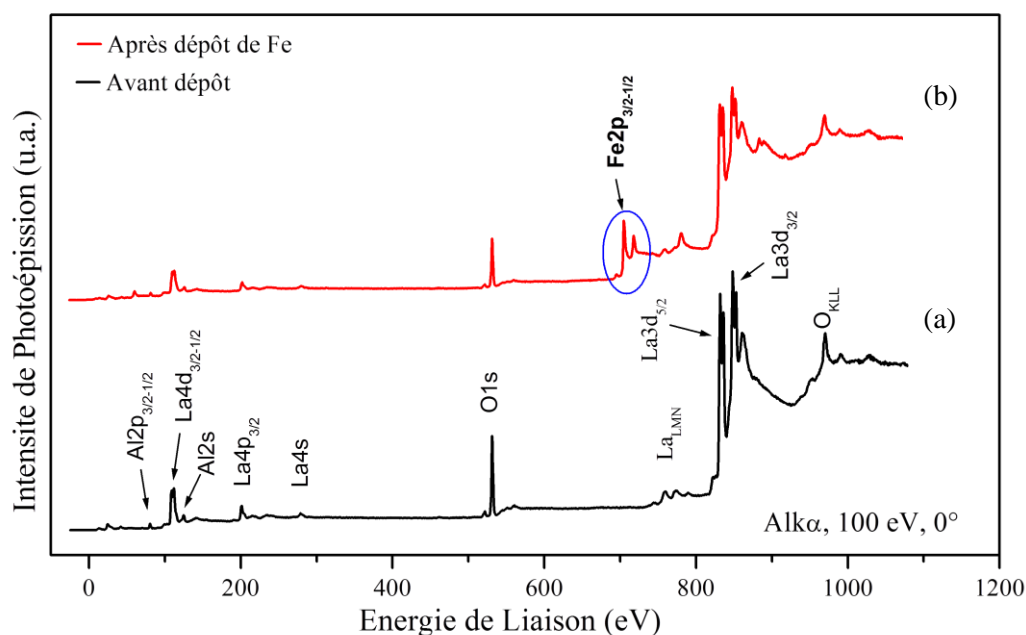


Figure IV. 3 : Spectres généraux XPS, enregistrés en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), (a) avant et (b) après le dépôt de 10 MC de Fe à 500°C .

Nous présentons sur la figure IV.4 un détail des niveaux de cœur Al2p (a, b), La4d (c, d) et O1s (e, f) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le dépôt de 10 MC de Fe à 500°C. Les spectres dans cette figure ont été alignés en énergie pour s'affranchir de l'effet de charge.

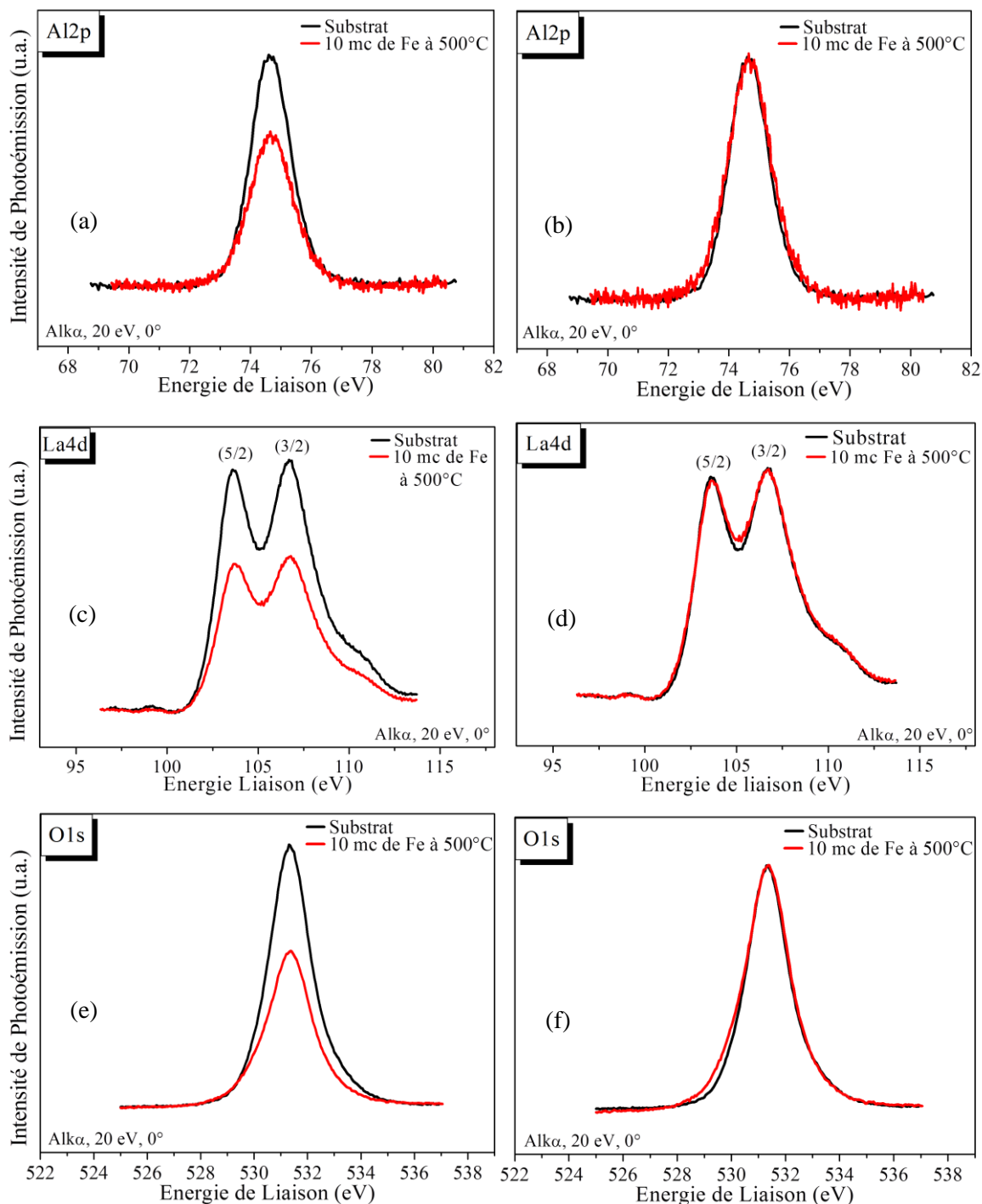


Figure IV. 4 : Niveaux de cœur XPS (a) Al2p, (c) La4d et (e) O1s, enregistrés en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), sur substrat propre (en noir) et après le dépôt de 10 MC de Fe à 500°C (en rouge).

Normalisation des spectres XPS (b,d,f) obtenus avant et après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C pour les niveaux de cœur : ((b) Al2p, (d) La4d et (f) O1s.

On constate sur les spectres (a, c et e) que le recouvrement de la surface par le Fe entraîne une atténuation de l'ensemble des pics associés au substrat. Sur la figure IV.4 (b, d et f), les pics avant et après dépôt ont été normalisés. Ceci permet une comparaison de leur forme et de leur largeur à mi-hauteur. On observe que les pics du substrat ne sont pas ($\text{Al}2p$ et $\text{La}4d$) ou faiblement ($\text{O}1s$) affectés par le dépôt de Fe.

Nous constatons en effet sur le spectre de $\text{O}1s$ la présence d'un léger épaulement vers les basses énergies de liaisons. La décomposition spectrale du niveau de cœur $\text{O}1s$ après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C est présentée en détail dans la figure IV.5. Il est possible d'identifier deux composantes : celle du substrat à 531.3 eV et une autre composante à 529.8 eV. Cette dernière, très minoritaire toutefois, pourrait être attribuée à la formation de liaisons Fe-O au niveau de l'interface Fe/LAO [6].

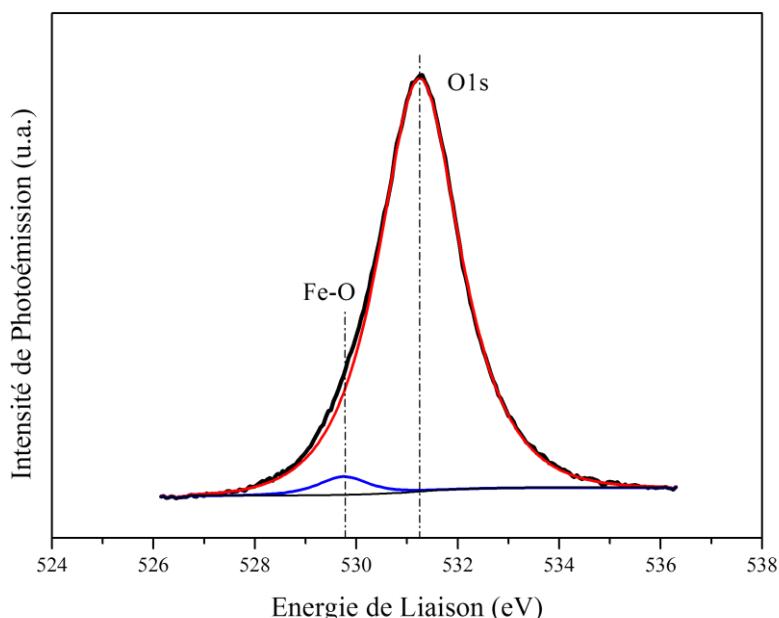


Figure IV. 5 : Déconvolution du spectre XPS du niveau de cœur $\text{O}1s$, après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C .

- Composition chimique des îlots

La figure IV.6 montre l'évolution du niveau de cœur $\text{Fe}2p$ en fonction de l'épaisseur de Fe déposée. Pour une épaisseur de 1 à 10 MC (figure IV.6. (b, c et d)), le niveau de cœur $\text{Fe}2p$ présente uniquement deux principaux pics dus au couplage spin-orbite $\text{Fe}2p_{1/2}$ et $\text{Fe}2p_{3/2}$ qui

sont situés respectivement à 706.7 eV et 719.9 eV. Ces deux seuls pics sont associés à l'état métallique et confirment ainsi la formation d'îlots purs de Fe.

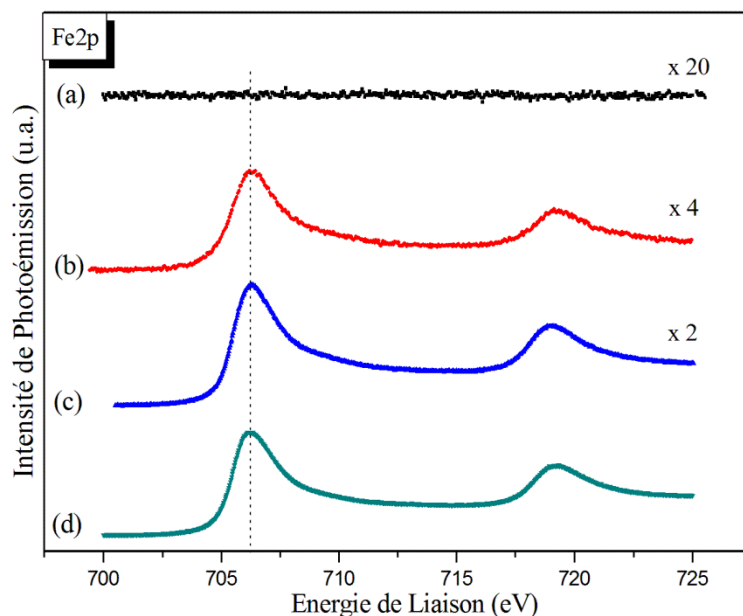


Figure IV. 6 : Niveau de cœur XPS Fe2p, évolution en fonction de l'épaisseur de Fe déposé sur LAO(001) à 500°C : (a) 0 mc (substrat propre), (b) 1 mc, (c) 3 mc et (d) 10 mc.

Par conséquent, à la vue des deux figures IV.5 et IV.6, nous pouvons dire qu'aucun alliage de type multiferroïque $\text{La}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$ ne semble se former à 500°C, préservant ainsi une interface Fe/LAO(001) abrupte. Ce résultat est en accord avec l'étude effectuée par Colaïanni *et al.* qui montre une agglomération des îlots de Fe sur Al_2O_3 en dessous de ~620°C [7].

Pour pouvoir distinguer l'oxydation de surface du Fer de la formation de liaisons Fe-O à l'interface, nous avons exposé à l'air un dépôt de 10 MC de Fe sur LAO(001). La figure IV.7 présente le niveau de cœur Fe2p, avant (a) et après (b) l'exposition à l'air. Dans la figure IV.7 (a) les pics de Fe2p se situent à la position correspondant à l'état métallique tel que décrit précédemment (figure IV.6). Ceci n'est plus le cas après la mise à l'air du dépôt de Fe où différents environnements chimiques de l'oxyde de Fer peuvent être mis en évidence (Figure IV.7 (b)). En effet, le niveau de cœur Fe2p présente de nouvelles composantes : deux principaux pics situés à 710.4 eV et 723.4 eV et deux pics larges apparaissant à 715 eV et 728 eV en raison d'états d'oxydation de Fe. Les positions énergétiques des deux principaux pics sont intermédiaires à celles régulièrement rapportées dans la littérature pour Fe^{2+} (709.8 eV) et Fe^{3+} (711.2 eV) et sont évidemment caractéristiques de la présence de ces deux types de

cations [8]. Toutefois la résolution de notre spectromètre nous permet difficilement de résoudre les deux contributions.

Les pics larges à 715 eV et 728 eV correspondent aux pics satellites de Fe^{3+} . Leur présence met en évidence un état d'oxydation supplémentaire.

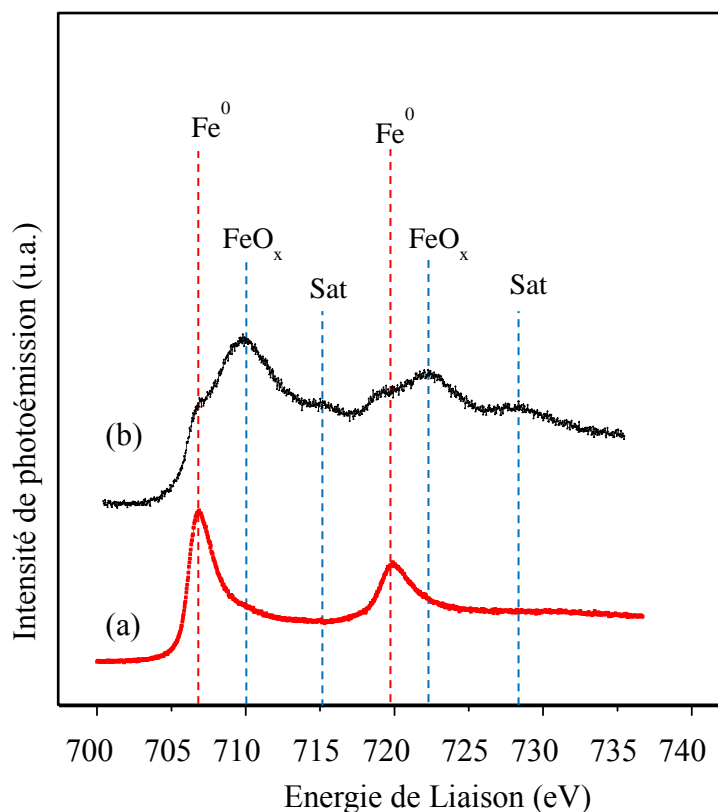


Figure IV. 7 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe2p, avant (a) et après (b) l'exposition à l'air, pour un dépôt de 10 MC de Fe sur LAO(001) à 500°C.

Différents types de liaisons peuvent exister entre les îlots de Fe et les éléments de substrat. La terminaison de surface est un plan La-O et par conséquent les liaisons seront Fe-La et/ou Fe-O. Pour déterminer l'environnement chimique du Fe, nous avons normalisé le niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$ pour différents épaisseurs (après soustraction du fond), puis nous avons effectué une décomposition spectrale avec le logiciel CasaXPS, en utilisant des composantes asymétriques pour Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} (comme indiqué par Bhargava et al. [9]) (figure IV.8). La forme de pic utilisée (GL(X)T(Y) : Convolution de Gaussienne- Lorentzienne- avec un fond de type Tougaard : formalisme mathématique utilisé surtout pour les matériaux de transitions), la position énergétique et la largeur à mi-hauteur (FWHM) sont répertoriées dans le tableau IV.1. Seulement deux composantes situées à 706.7 eV et 709.9 eV peut être clairement identifiées et correspondent à Fe^0 et Fe^{2+} [10].

Tableau IV. 1 : Paramètres de déconvolution du Fe 2p_{3/2} mesurées pour la croissance des nanoparticules de Fer à 500°C.

Composante	Forme de ligne	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
Fe⁰	GL(93)T(1)	706.7	1.52 ± 0.05
Fe²⁺	GL(93)T(2)	709.8	2.55 ± 0.09
Fe³⁺	GL(93)T(1.5)	711.1	-

Tout d'abord, l'augmentation de l'intensité de Fe⁰ en fonction de l'épaisseur déposée montre que les îlots sont vraisemblablement constitués de fer pur. D'autre part, la diminution du rapport d'intensités Fe²⁺/Fe⁰ en fonction de l'épaisseur déposée (figure IV.9), liée à une diminution de l'intensité associée à Fe²⁺, montre que les cations Fe²⁺ sont seulement présents à l'interface. Ceci signifie que le Fe fait des liaisons covalentes avec les éléments de substrat. Comme la surface de LAO(001) se termine par un plan LaO [11], nous avons deux possibilités de liaisons au niveau de l'interface Fe/LAO(001), à savoir Fe-O et/ou Fe-La.

D'après les résultats obtenus sur d'autres surfaces d'oxydes, il semblerait que les adatoms de Fe se mettent dans des positions préférentielles situées juste au-dessus des atomes d'oxygène [12,13]. Il est à noter que les liaisons Fe-O sont caractérisées par la présence de cations Fe²⁺ et Fe³⁺. D'autre part, Roosendaal et al. ont indiqués que la formation d'une couche d'oxyde de Fer FeO dans le premier stade d'oxydation de Fe(001), est principalement constituée de Fe²⁺ [14].

Par ailleurs, le matériau le plus couramment constitué de La, Fe et O est la pérovskite LaFeO₃, qui est caractérisée par la présence de Fe³⁺. La maille de LaFeO₃ se compose d'une combinaison de structure LaO avec un bloc octaédrique FeO₂, en évitant toute formation de liaison Fe-La. Il semblerait donc que la formation d'une telle pérovskite soit à exclure puisqu'on ne note aucune présence de Fe³⁺ dans la décomposition spectrale du Fe2p et que la formation de la liaison Fe-La est énergétiquement très défavorable.

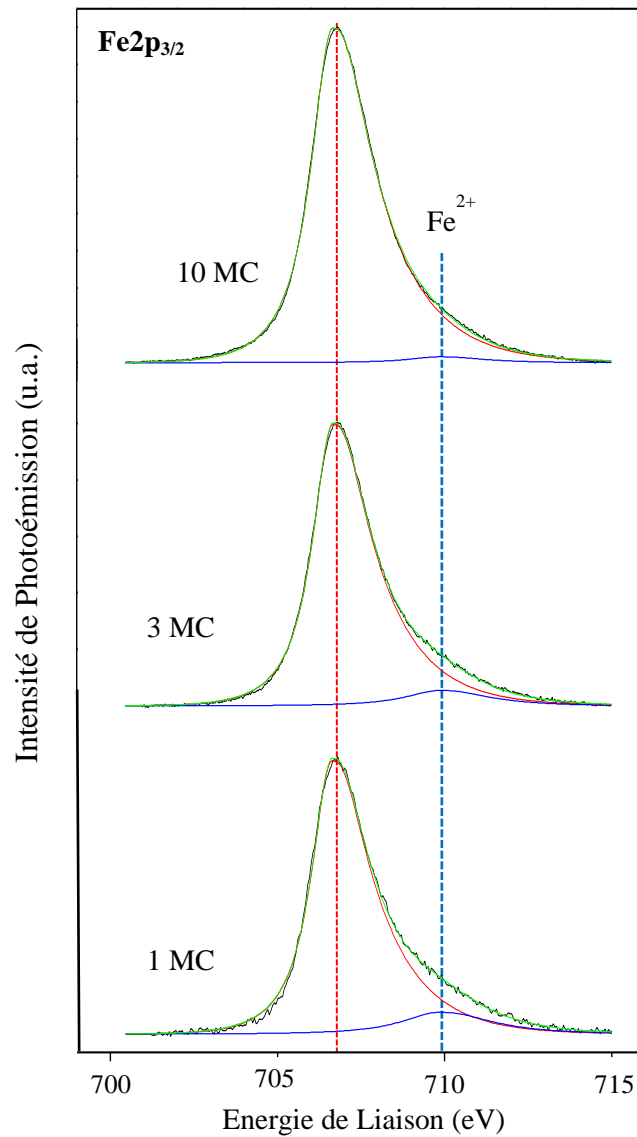


Figure IV. 8 : Déconvolution du niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$, après dépôt de 1 MC, 3 MC et 10 MC de Fe sur $\text{LAO}(001)$ à 500°C . (▪) Données réelles, (—) Fe métallique à 706.8 eV, (—) Fe^{2+} à 709.8 eV et (—) somme des deux composantes.

Avec cette argumentation nous pouvons conclure sur le fait que la formation de liaison Fe-O à l'interface Fe/LAO(001) est l'hypothèse la plus probable. Ces liaisons (Fe-O) sont probablement le lien entre les îlots de Fe métallique et la surface de l'aluminate de Lanthane(001).

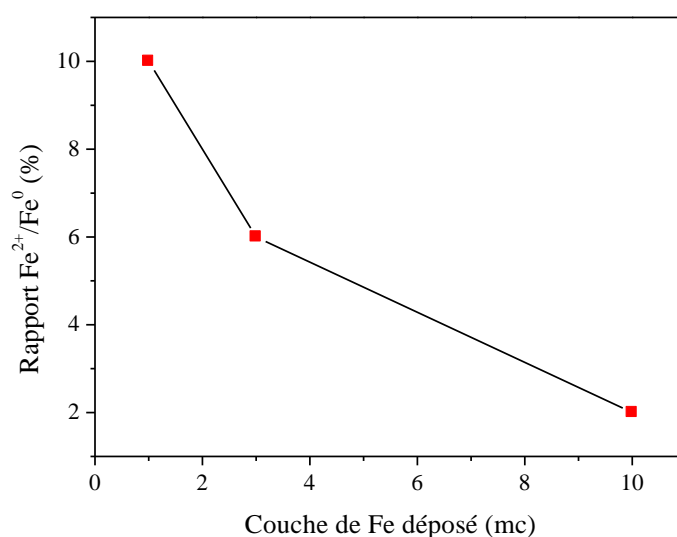


Figure IV. 9 : Rapport de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ en fonction de l'épaisseur de Fe déposé sur $\text{LAO}(001)$ à 500°C .

Comme la densité atomique idéale de la surface de $\text{LAO}(001)$ est proche de celle de $\text{Fe}(001)$ ($1.21 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$), seulement environ la moitié des atomes de Fe seraient liés à la surface par des liaisons Fe-O. La différence de densité atomique entre les deux plans en coïncidence est de l'ordre de $\sim 13\%$, et pourrait être à l'origine de fortes distorsions de certaines liaisons Fe-O.

Nous pouvons donc conclure que les îlots observés par RHEED sont constitués de Fe pur avec une interface abrupte avec le substrat $\text{LAO}(001)$.

IV.1.2.c Caractérisation structurale

IV.1.2.c.i Détermination de la relation d'épitaxie

Nous venons de démontrer que les îlots sont constitués de Fe pur. Nous avons également affirmé précédemment que le Fe adoptait une relation d'épitaxie unique puisque le réseau de tâches observé sur les diagrammes RHEED était indépendant de l'épaisseur déposée. La relation d'épitaxie entre ces îlots de Fe et le substrat de $\text{LAO}(001)$ peut être déterminée par RHEED et XPD. Elle a été confirmée par les images TEM obtenues en haute résolution.

Mais qu'en est-il du désaccord de paramètre de maille (ou misfit) entre ces deux matériaux ?

Comme annoncé dans le chapitre III, le LAO possède une structure quasi cubique avec un paramètre de maille de $a_{\text{LAO}} = 3.788 \text{ \AA}$ [15,16]. Le Fe, quant à lui, cristallise dans une structure cubique centré avec un paramètre de maille de $a_{\text{Fe}} = 2.87 \text{ \AA}$. Dans le cas d'une croissance de type " cube sur cube ", le désaccord de paramètre de maille théorique est de :

$$\Delta a = \frac{a_{\text{Fe}} - a_{\text{LAO}}}{a_{\text{LAO}}} = \frac{2.87 - 3.788}{3.788} = -24.23\% \quad (\text{IV.1})$$

Un tel misfit n'est évidemment pas favorable à une croissance en épitaxie entre ces deux matériaux selon le mode cube sur cube. Une autre configuration, plus favorable, permet de réduire cette valeur : une rotation de 45° de la maille de Fe par rapport à celle de LAO le long de l'axe de croissance. Dans ce cas la direction <110> du Fe est parallèle avec la direction <100> de LAO et le misfit est ramené à une valeur acceptable :

$$\Delta a = \frac{\sqrt{2} \times a_{\text{Fe}} - a_{\text{LAO}}}{a_{\text{LAO}}} = \frac{\sqrt{2} \times 2.87 - 3.788}{3.788} = 7.148\% \quad (\text{IV.2})$$

IV.1.2.c.i.i Etude par RHEED

La figure IV.10 montre les diagrammes RHEED relatifs au dépôt de 10 MC de Fe sur LAO(001) à 500°C, enregistrés respectivement le long des azimuts <100> (a) et <110> (b).

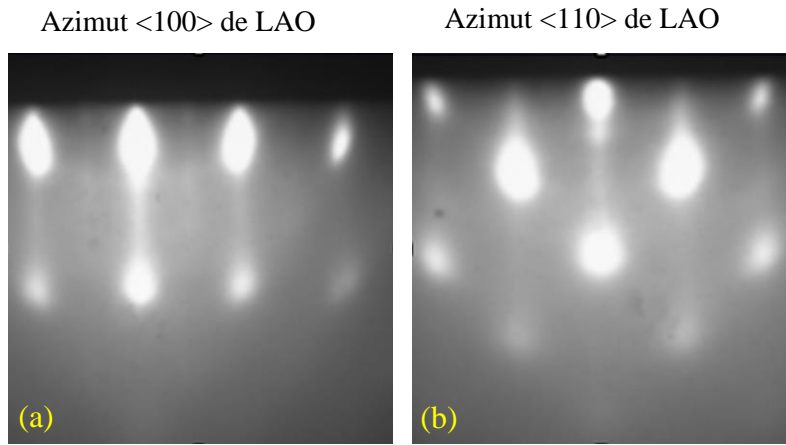


Figure IV. 10 : Diagrammes RHEED enregistrés le long des azimuts <100> (a) et <110> (b) après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C.

Nous avons indexé les tâches de ces 2 diagrammes issus de la diffraction par transmission au travers des îlots de Fe [17]. Le réseau de tâches de la figure IV.10. (a), enregistré suivant l'azimut <100> du substrat LAO, correspond au plan (110) de Fe comme le montre la figure IV.11 (a). Celui de la figure IV.10. (b) enregistré suivant l'azimut <110> du substrat LAO peut être associé au plan (100) de Fe comme le montre la figure IV.11. (b). Les réseaux théoriques sont superposés aux clichés de diffraction expérimentaux (Figure IV.11 (c, d)).

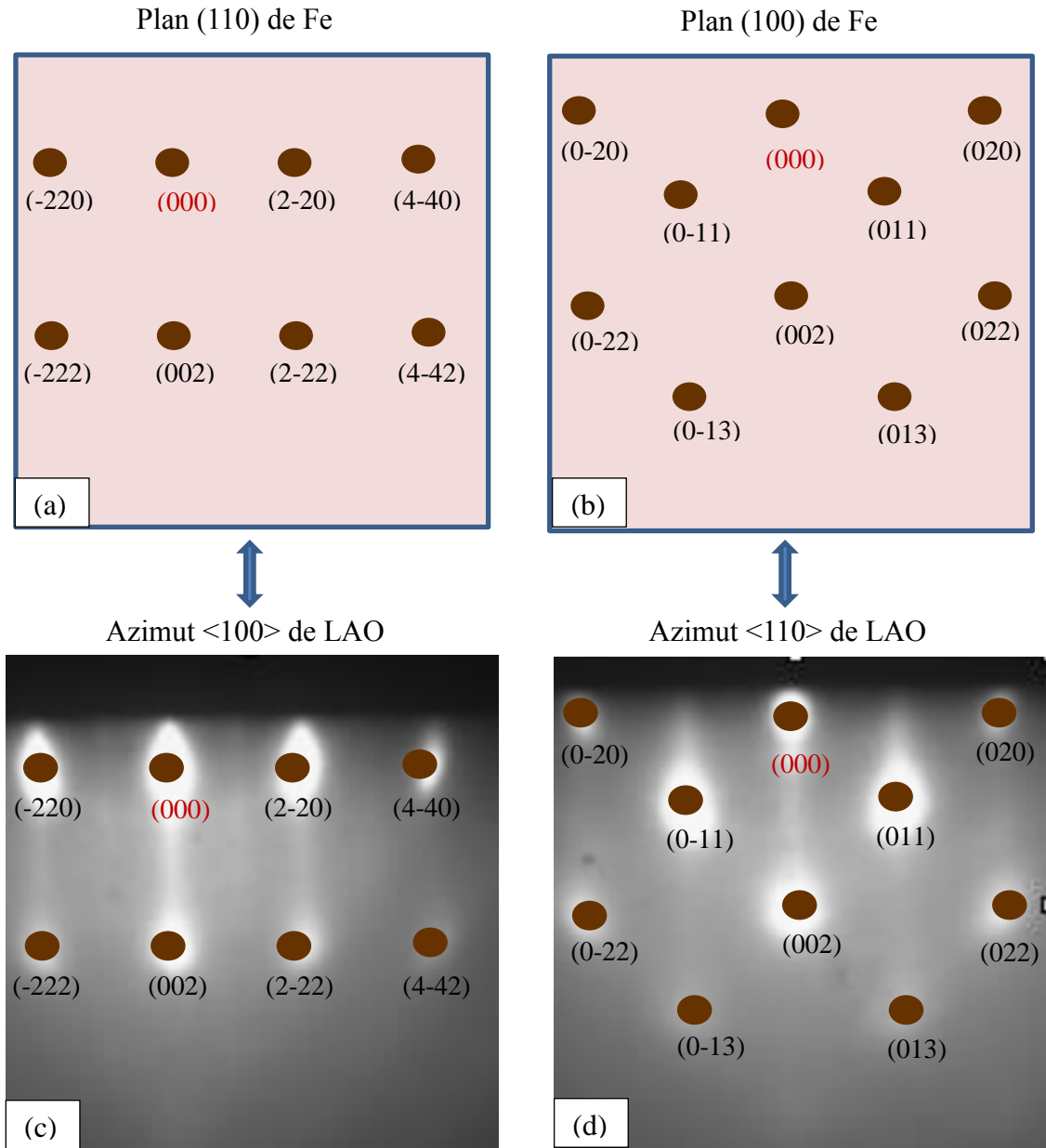


Figure IV. 11 : (a, b) Diagramme de diffraction théorique relatif aux plans (110) et (100) de Fe respectivement. (c, d) Diagrammes RHEED enregistrés le long de l'azimut $\langle 100 \rangle$ (c) et $\langle 110 \rangle$ (d) après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C et leur indexation à l'aide des diagrammes de diffraction théoriques.

Par conséquent, il semble que le Fe adopte sa propre structure bcc (cubique centré) avec une relation d'épitaxie typique dans laquelle les plans (001) de Fer et (001) de LAO sont parallèles mais la maille de Fe est tournée de 45° par rapport à la maille de LAO(001) autour de l'axe vertical de croissance [001] telle que représentée dans la figure IV.12. Bien que cette relation d'épitaxie se met en place dès les premiers stades de croissance (figure IV.2. (b, c)), il

est à noter que la température de dépôt est un paramètre critique pour obtenir une bonne cristallinité, comme mise en évidence dans le début de ce chapitre.

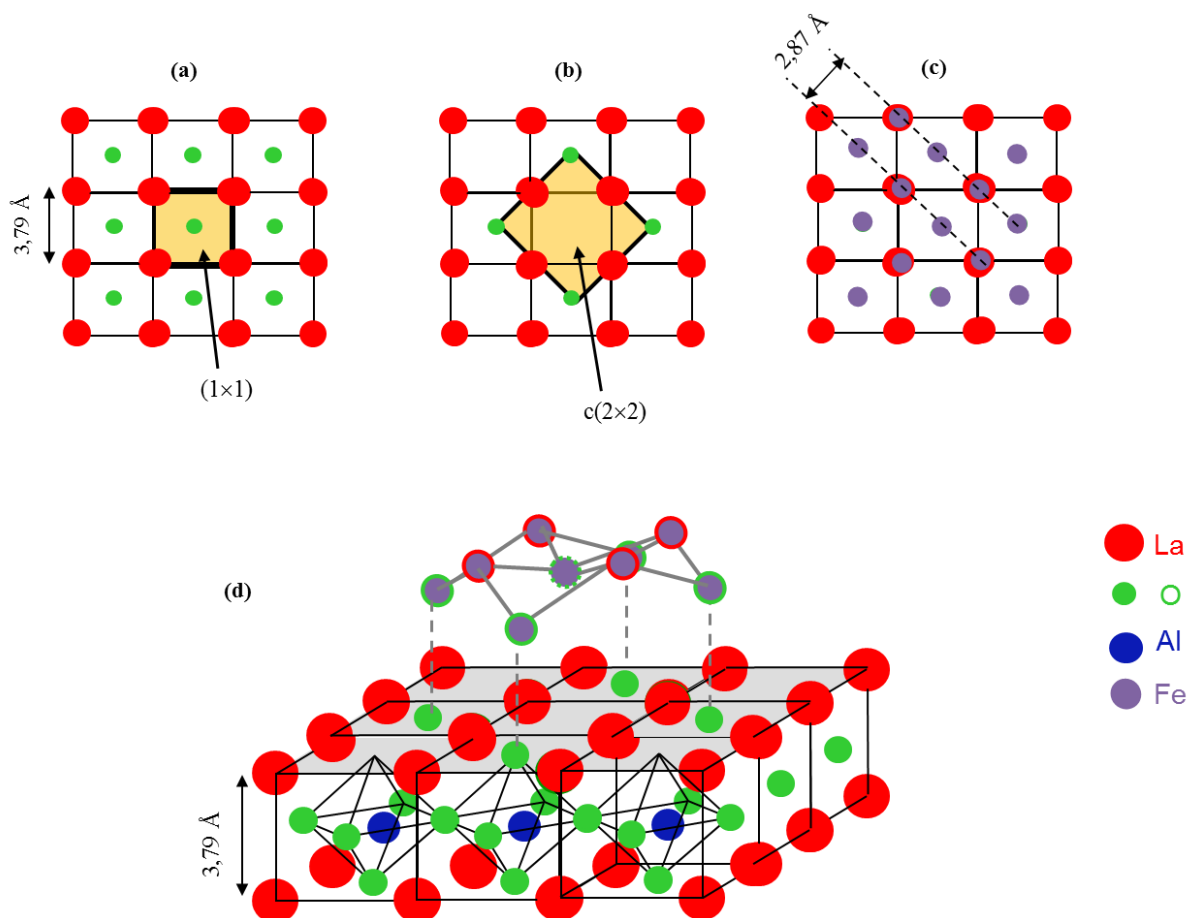


Figure IV. 12 : (a) vue de dessus schématique du plan de terminaison de surface La-O de LAO(001). (b) modèle de reconstruction de surface $c(2 \times 2)$ due aux lacunes d'oxygène [20]. (c, d) Modèle proposé pour l'épitaxie de Fe sur une surface reconstruite $c(2 \times 2)$ de LAO(001) dans lequel les plans (001) de Fe et de l'oxyde sont en parallèle, avec une rotation de 45° de la maille de Fe par rapport à celle de LAO(001) le long de l'axe [001] : (c) vue de dessus et (d) vue 3D.

Mortada et al. ont déjà mis en évidence une relation d'épitaxie similaire lors de dépôts de Si et de Ge sur LAO(001) qui conduisent également à une rotation de 45° de la structure diamant de Si ou Ge par rapport au substrat [18,19]. Une configuration similaire a été également observée dans le cas de dépôts de métaux de structures cubiques centrées sur la surface (001) de SrTiO_3 [13].

IV.1.2.c.i.ii Etude par XPD

La figure IV.13 présente les diagrammes XPD des niveaux de cœur $\text{O}1s$ (a) et $\text{Fe}2p_{1/2}$ (b, c) mesurés dans le plan (1-10) du LAO. L'orientation azimutale du substrat de $\text{LAO}(001)$ est donnée par le diagramme XPD du niveau de cœur $\text{O}1s$ (figure IV.13. (a)) (elle aurait également pu être donnée par le niveau $\text{Al}2p$ ou l'un des niveaux du La). Les renforcements d'intensité à 0° et surtout à 35° , correspondant aux rangées cristallographiques $[001]$ et $[112]$ respectivement, ces derniers permettent d'identifier sans ambiguïté les plans verticaux (1-10) du LAO où les atomes d'oxygènes sont les atomes émetteurs (Figure IV.13. (i)). En effet, Les principaux pics de diffusions présents sur le profil XPD du substrat sont globalement maintenus après le dépôt de Fe (non présenté ici).

Les diagrammes XPD des niveaux $\text{Fe}2p_{3/2}$ (figure IV.13) après le dépôt de 1 MC (b) et 10 MC

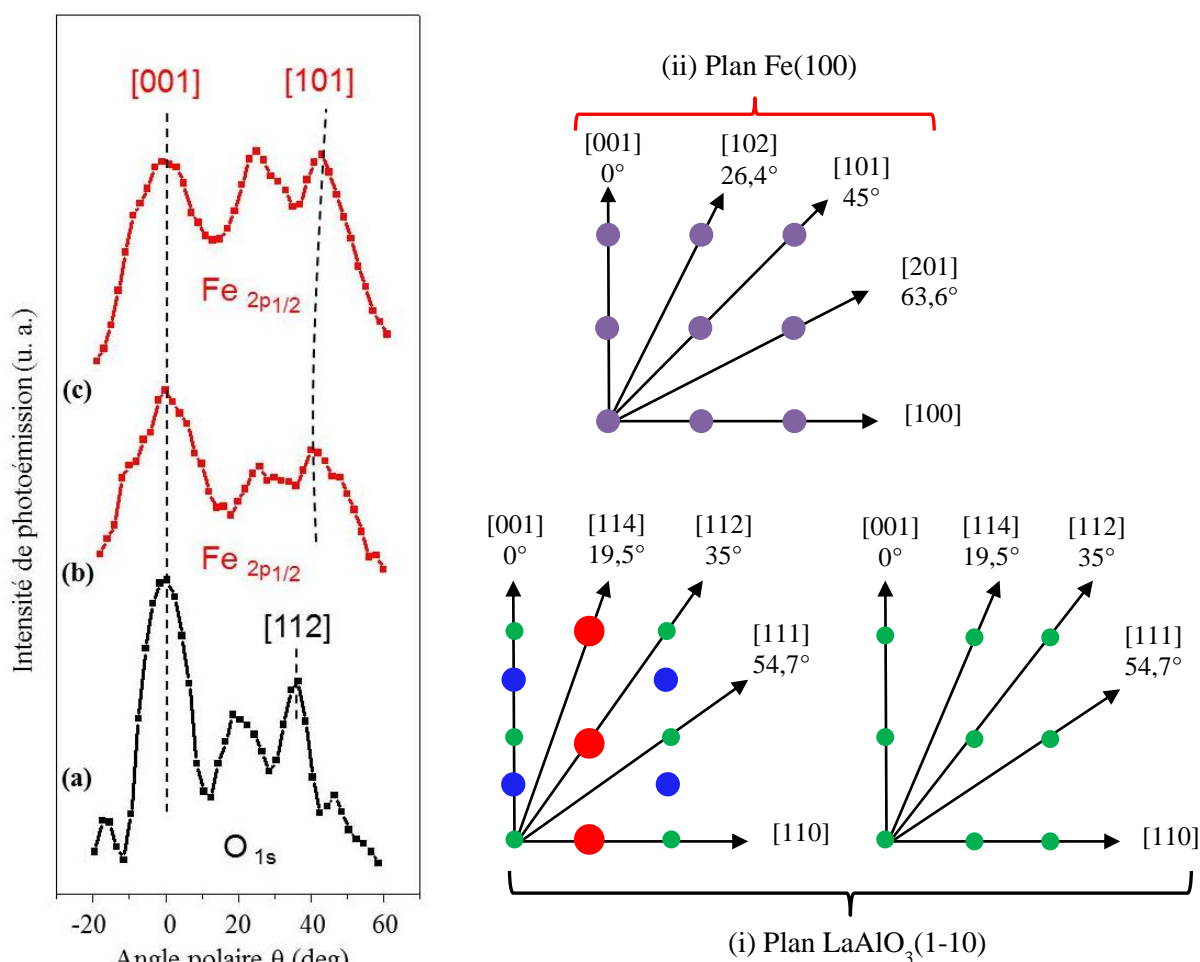


Figure IV. 13 : Profils XPD enregistrés dans le plan $\text{LAO}(1-10)$: (a) $\text{O}1s$ d'un substrat $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$, (b, c) $\text{Fe}2p_{1/2}$ après dépôt de Fe à 500°C : (b) 1 MC, (c) 10 MC. A côté, une vue schématique des distributions atomiques : (i) d'un plan $\text{LAO}(1-10)$ et (ii) d'un plan $\text{Fe}(100)$.

(c) de Fe à 500°C sont bien structurés et présentent des renforcements d'intensité très marqués. Ils sont néanmoins différents de la courbe XPD O1s du substrat parce que, d'une part la nature chimique des diffuseurs n'est pas la même, et d'autre part l'environnement cristallographique est différent. Le plan (100) de Fe est caractérisé par des pics principaux à 0° et 45° dus aux directions cristallographiques [001] et [101] qui sont représentées schématiquement dans la figure IV.13. (ii). La similitude observée entre le plan (100) du Fer et celui du substrat (1-10) met en évidence la relation d'épitaxie déduite des clichés RHEED, à savoir la rotation de 45° de la maille du Fe par rapport à celle du substrat.

La mise en évidence de modulations XPD dès le dépôt d'une MC de Fe (figure IV.13. (b)), permet de déterminer, en plus de la relation d'épitaxie, le mode de croissance initial du Fe sur $\text{LAO}(001)$. En effet, si les atomes correspondant au dépôt de 1 MC de Fe mouillaient uniformément la surface, aucun pic de diffusion vers l'avant ne devrait apparaître sur les diagrammes XPD puisqu'il n'y aurait aucun atome diffuseur dans le demi-espace supérieur. Pourtant un tel pic apparaît bien attestant d'une mise en îlot immédiate de la couche selon un mode de croissance Volmer-Weber.

La technique XPD, en plus de la détermination de l'orientation des îlots cristallins de Fe, permet donc aussi de déduire le mode de croissance initiale.

IV.1.2.c.i.iii Etude par TEM

La relation d'épitaxie déduite par les techniques RHEED et XPD a été également confirmée par les images de microscopie électronique en transmission en coupe transversale. L'image TEM de la figure IV.14, obtenue après le dépôt de 10 mc de Fe à 500°C , montre clairement l'état cristallin du substrat LAO d'une part, et d'un îlot de Fe épitaxié d'autre part. Elle atteste de la bonne qualité cristalline des structures de Fe déposées sur LAO et de l'abrupticité de l'interface.

Par ailleurs, des mesures AFM (non présentées ici) effectuées sur un dépôt de 10 mc de Fe à 500°C , montrent des îlots d'environ (17 ± 2) nm de largeur, la hauteur, (8 ± 1) nm de hauteur et une densité des îlots aux alentours de 10^{11} îlots/ cm^2 .

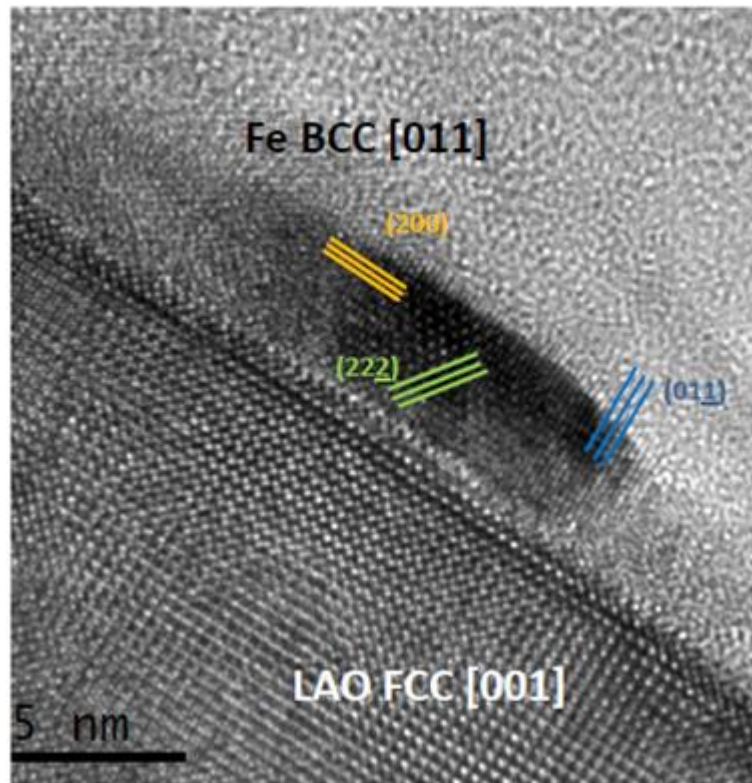


Figure IV. 14 : Image TEM suivant l'azimut $\langle 100 \rangle_{\text{LAO}}$, d'un dépôt de 10 MC de Fe à 500°C .

Nous avons une nouvelle fois la mise en évidence de la parfaite superposition des plans (001) du LAO avec ceux du Fe $\text{Fe}(001)//\text{LAO}(001)$, avec alignement des rangées atomiques $\langle 110 \rangle$ du Fe avec celles $\langle 100 \rangle$ du substrat LAO (comme le montre la figure IV.15).

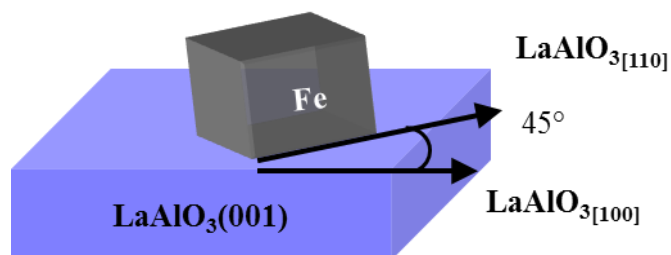


Figure IV. 15 : Schéma montre la rotation de la maille de Fe par rapport à celle de LAO de 45° .

IV.1.2.c.ii Etude de la contrainte dans les îlots de Fe

Afin de mieux comprendre le mode de croissance et les morphologies associées, nous allons dans cette partie étudier l'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur de Fe déposée à 500°C sur $\text{LAO}(001)$.

Lors de la croissance épitaxiale se pose le problème des contraintes dues au désaccord de maille entre la couche déposée et le substrat. Ces contraintes sont relaxées par l'introduction de défauts pouvant influencer grandement les propriétés structurales et morphologiques de la couche. Il est bien rare que les paramètres de maille de la couche déposée et du substrat soient strictement identiques. Et même si tel était le cas, un accord de paramètre de maille peut être mis en défaut lors de différentes étapes d'élaboration à différentes températures à cause d'une différence de coefficient de dilatation.

Pour assurer la continuité des plans cristallins et de la structure cristalline (on parle également de cohérence cristalline) et assurer l'accord de paramètre de maille, les couches successives devraient être contraintes pour pouvoir s'adapter les unes aux autres. Afin de relâcher les contraintes différents types de défauts vont apparaître comme des dislocations (défauts linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline), des fautes d'empilement ou des macles (une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques, dits individus, reliés par une opération de groupe ponctuel de symétrie) permet la relaxation de la couche.

IV.1.2.c.ii.i Etude par RHEED

La figure IV.16 présente la comparaison des profils d'intensités enregistrés sur les clichés de diffraction RHEED entre un substrat propre de LAO(001) suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ (courbe en noir) et un dépôt de 10 MC de Fe à 500°C suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ (courbe en rouge).

Ces profils nous permettent, en mesurant la distance entre les tâches (2-22) et (-222) (figure IV.11 (c)) pour le dépôt de 10 MC de Fer à 500°C (courbe en rouge) et la distance entre tiges d'un substrat de LAO propre (figure IV.2 (a)) (courbe en noir), de comparer les différentes valeurs de paramètre de maille de la surface). Cette comparaison nous permet de mettre en évidence que la distance entre tâches pour le dépôt de 10 MC de Fe est plus courte que celle entre les tiges (20) et (-20) du substrat. Or, comme nous sommes dans le réseau réciproque, cela signifie que la couche de Fer subit une contrainte compressive.

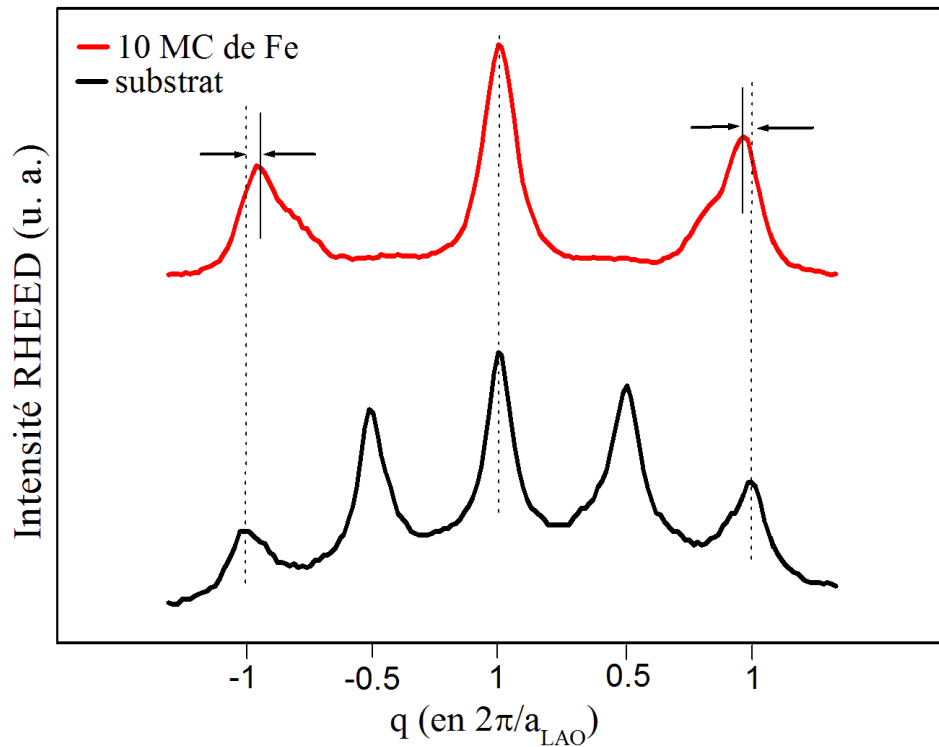


Figure IV. 16 : Comparaison des profils d'intensité RHEED enregistrés suivant les directions $\text{Fe}\langle 110 \rangle$ (en rouge) et $\text{LAO}\langle 100 \rangle$ (en noir).

Dans le tableau IV.2, nous donnons l'évolution du désaccord de paramètre de maille et de la contrainte en fonction du nombre de monocouches de Fe déposées. On observe que la contrainte diminue progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de Fe. Ceci signifie que la couche de Fer relaxe progressivement et de plus en plus au niveau du sommet des îlots.

Tableau IV. 2 : Evolution du misfit et de la contrainte en fonction de l'épaisseur de Fe déposée (donnée en monocouches) sur $\text{LAO}(001)$ à 500°C .

Monocouche de Fe	Misfit(%)	La contrainte (%)
1	2.52	-4.81
2	3.80	-3.62
3	3.92	-3.51
4	4.12	-3.33
5	4.43	-3.05
6	4.29	-3.16

7	4.64	-2.84
8	4.67	-2.82
9	5.20	-2.32
10	5.30	-2.22

IV.1.2.c.ii.ii Etude par XPD

Les techniques les plus couramment utilisées pour étudier les contraintes dans les couches déposées sont la rétrodiffusion Rutherford d'ions (RBS), la microscopie électronique par transmission ou encore la diffraction des rayons X.

Des variations relatives du paramètre de maille $\delta a/a$ inférieures à 10^{-5} peuvent être détectées par diffraction des rayons X. Cependant, cette technique nécessite des épaisseurs de film de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines de nanomètres. La méthode par rétrodiffusion d'ions est moins sensible à la mesure des contraintes ($\delta a/a \sim 10^{-3}$) mais elle peut être utilisée pour des films d'épaisseur plus faible (de l'ordre de quelques nanomètres). Elle est particulièrement adaptée lorsque la couche déposée contient des éléments plus lourds que ceux du substrat [21].

Il est également possible d'utiliser l'XPD pour l'étude des contraintes dans les hétérostructures. Chambers et Egelhoff ont ainsi réussi à déterminer par cette méthode des déformations de réseaux sur des hétérojonctions telles que $\text{Ge/Si}(001)$ [22] ou $\text{Mn/Ag}(001)$ [23]. B. Lépine *et al.* ont également utilisé cette méthode pour étudier les contraintes des couches d'ScAs sur $\text{GaAs}(001)$ [24]. Quant à nous, nous avons appliqué la même méthode pour la mesure de la contrainte des films de Fe déposés sur $\text{LAO}(001)$.

Le substrat de LAO impose au Fe son paramètre cristallin dans le plan de l'interface, ce qui déforme la maille cristalline de Fe mise sous contrainte. Les nouveaux paramètres du film déposé seront $a_{//}$ et a_{\perp} avec a_{\perp} plus grand que $a_{//}$ comme indiqué sur la figure IV.17. L'angle polaire de la direction des chaînes atomiques [101] passera donc de 45° à $45^\circ - \varepsilon^\circ$. Pour cela, on mesure le déplacement angulaire du pic de diffusion vers l'avant apparaissant à environ 45° sur le diagramme XPD du $\text{Fe}2p_{3/2}$ et qui correspond à la chaîne atomique [101] par rapport au pic de diffraction correspondant à la chaîne atomique [001] apparaissant à 0° (figure IV.18).

Si on suppose que le volume de la maille reste constant, on aura la relation suivante :

$$a_{//}^2 \times a_{\perp} = a_{\text{Fe}}^3 \quad (\text{IV.4})$$

Où a_{Fe} correspond au paramètre de maille massif de Fer. Avec cette hypothèse, on considère que le paramètre de maille dans le plan ($a_{//}$) n'est pas fixé par rapport à celui de substrat LAO mais, est libre de se relaxer.

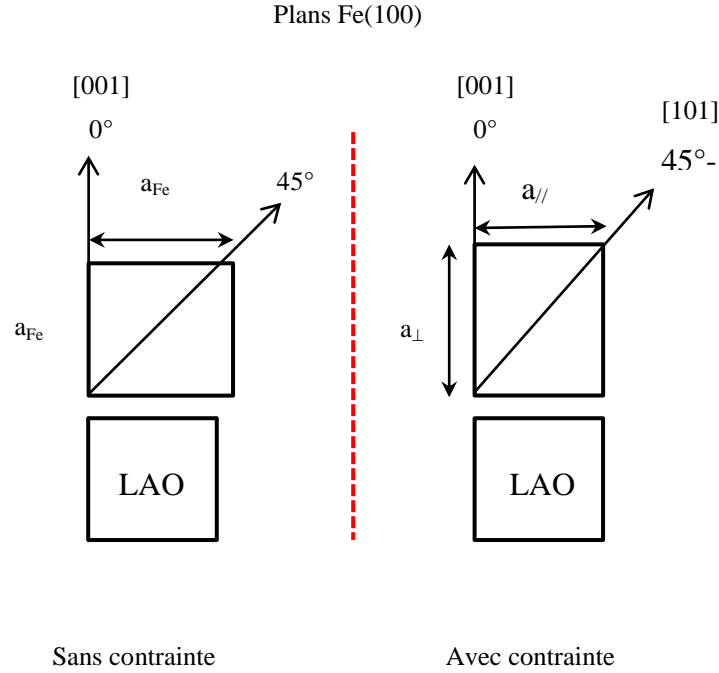


Figure IV. 17 : Schéma illustrant la déviation en angle polaire de la chaîne atomique [101] lorsque la maille de Fe se trouve sous contrainte à l'interface avec $\text{LAO}(001)$.

Dans les diagrammes XPD (figure IV.18), la contrainte peut être estimée en se concentrant sur l'angle polaire $\theta_{[101]}$. Comme représenté sur la figure IV.17, pour une structure relaxée, le pic $\theta_{[101]}$ situé à 45° verra, sous une contrainte compressive dans le plan, sa position décalée vers des positions angulaires inférieures à 45° , car pour un volume fixe, la réduction de $a_{//}$ est accompagnée d'un agrandissement de a_{\perp} . Par conséquent, la contrainte compressive de la maille de Fe semble être à l'origine du décalage de $\theta_{[101]}$ mesuré pour 1 et 10 mc et qui est situé à $41.5^\circ \pm 0.5^\circ$ (figure IV.18.(a, b)) et $42.6^\circ \pm 0.5^\circ$ (figure IV.18. (c, d)) respectivement (valeurs obtenues grâce aux simulations). Alors que pour 20 mc, le pic XPD semble être plus au moins situé à $\sim 45^\circ$ (figure IV.18. (e, f)). Ainsi, en supposant que la déformation a lieu à volume constant, $a_{//}$ peut être facilement lié à la position du pic XPD $\theta_{[101]}$ par la relation suivante :

$$a_{//} = (\tan \theta_{[101]})^{1/3} \times a_{\text{Fe}} \quad (\text{IV.5})$$

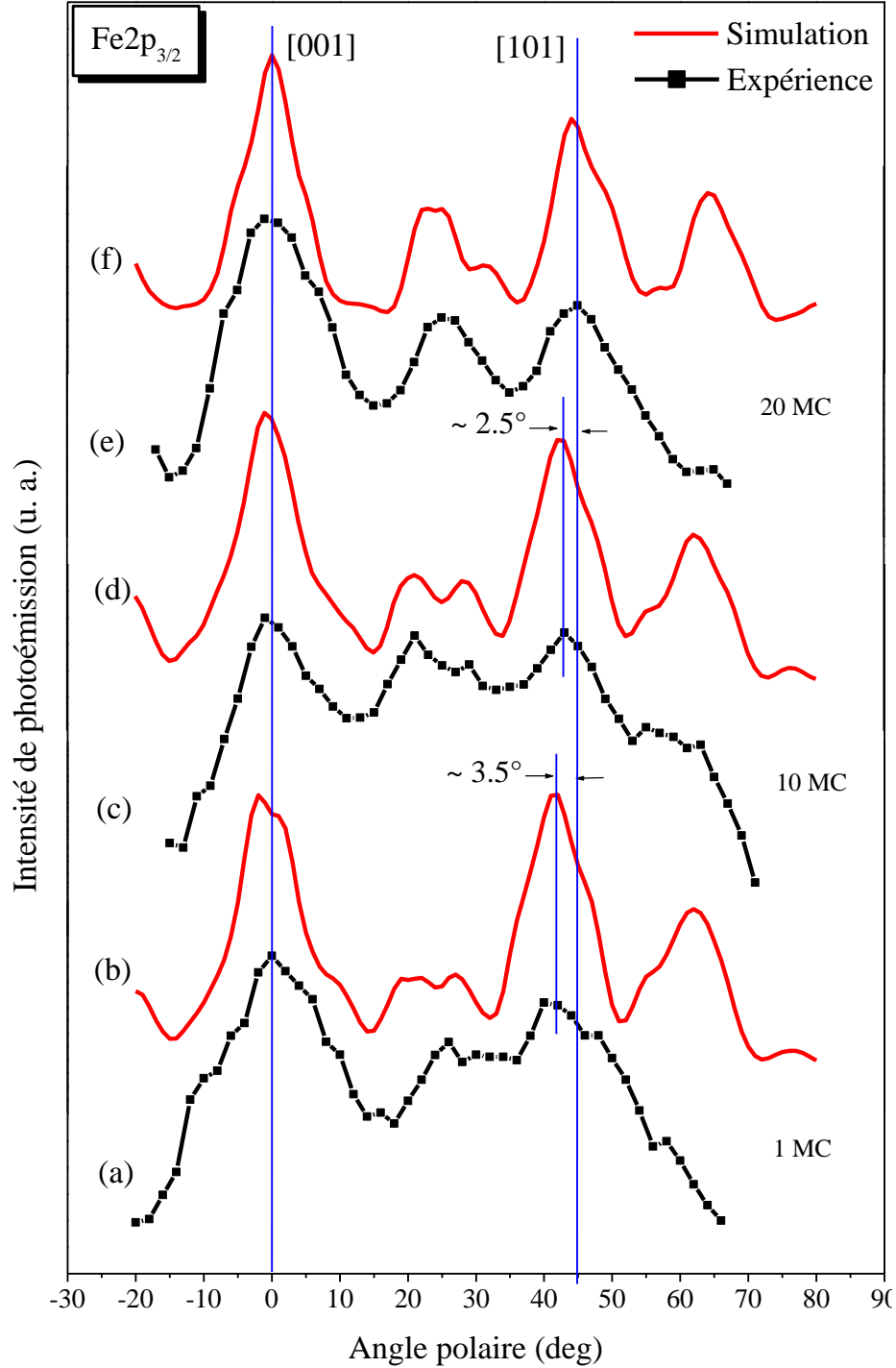


Figure IV. 18 : Evolution de contrainte en fonction de l'épaisseur de Fe déposée à 500°C sur $\text{LaO}(001)$ par XPD (les spectres sont normalisés). En comparant les calculs théoriques et les résultats expérimentaux pour le niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$. (a, b) 1 MC, (c, d) 10 MC et (e, f) 20 MC. Les calculs sont faits en diffusion multiple avec un moyennage angulaire de 1° .

A cet égard, la figure IV.19 présente l'évolution de contrainte (ε_r) en fonction de l'épaisseur de Fe. Pour 1 MC, la structure de Fe présente une contrainte hautement compressive légèrement supérieur à -5 %, à proximité de la contrainte maximale de -6.4 %. Pour 2 mc, la contrainte augmente brusquement jusqu'à -3.5 %. Au-delà, avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt, ε_r évolue linéairement, de sorte que le paramètre de maille de Fe dans l'état massif est atteint pour une épaisseur supérieure ou égale à 20 MC. Ce comportement linéaire peut s'expliquer par une relaxation élastique de la couche épitaxiée.

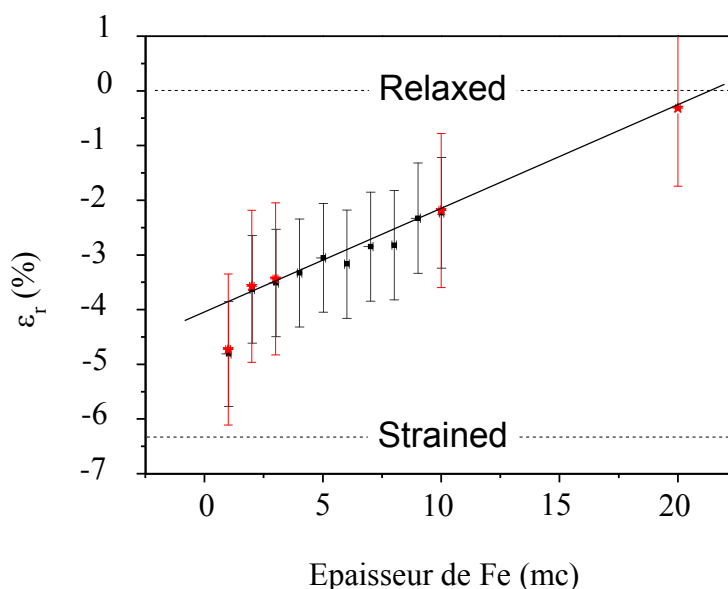


Figure IV. 19 : Evolution de la contrainte à l'intérieur des îlots de Fe pour des dépôts à 500°C sur LAO(001) en fonction de l'épaisseur, déterminé par XPD (★) et par RHEED (■).

Contrairement aux semi-conducteurs (Si et Ge) [25], où les îlots sont immédiatement et complètement relaxés, les îlots de Fe sont fortement contraints dans les premières stades de la croissance et se relaxent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Cela a également été démontré par RHEED et HRTEM, où la contrainte compressive à l'intérieur des îlots de Fe semble être uniforme et sans défauts (comme des macles et/ou dislocations). La surface de LAO(001) qui présente une densité atomique proche de celle de Fe est constituée à part égale d'atomes d'oxygène et d'atomes de Lanthane. Par conséquent, seulement la moitié des atomes de Fe sont liés avec le substrat par l'intermédiaire de liaisons Fe-O, car les liaisons Fe-La sont moins favorables. Il semble donc que le mécanisme de relaxation s'effectuent principalement à l'interface et permet d'accommoder les mailles de Fe

à celles du LAO malgré le fort désaccord de maille entre ces deux derniers ($\sim 7\%$). La présence des liaisons Fe-O à l'interface ainsi que leur forte distorsion est vraisemblablement à l'origine de cette relaxation singulière. Notons qu'un mécanisme identique a été mis en évidence dans le cas de la croissance de Fe sur $\text{MgO}(001)$ [12]. Ainsi l'interface permet d'améliorer la distorsion de liaisons Fe-O, et par conséquent, favorise la relaxation élastique des îlots de Fe en lieu et place d'une relaxation plastique.

IV.2 Croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(111)$

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors du dépôt de Fe sur le $\text{LAO}(111) - (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$. Le dépôt de Fe a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (vitesse de croissance, pression, température, ...) que pour la croissance de Fe sur $\text{LAO}(001)$. A notre connaissance, c'est la première étude de la croissance de Fe sur ce substrat par MBE. Le but est là aussi, de mettre en évidence une fenêtre thermodynamique favorable à l'épitaxie du Fe/LAO(111).

IV.2.1 Etude en fonction de la température de dépôt du Fer

Il est bien connu que pour un dépôt à une certaine température, l'agitation thermique permet d'augmenter les longueurs de diffusion de surface et par conséquent, favorise les croissances cristallines. Nous avons donc réalisé des dépôts de Fe à différentes températures sur le $\text{LaAlO}_3(111) - (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$. Les clichés RHEED de la figure IV.20, enregistrés dans l'azimut $\langle 11-2 \rangle$, résument l'évolution en fonction de la température de substrat pour un dépôt de 10 MC de Fe. Avant chaque dépôt, nous nous sommes assurés d'avoir le cliché RHEED caractéristique de la reconstruction de surface $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ déjà présentée dans le chapitre III (figure III.20 (b)) (figure IV.20 (a)).

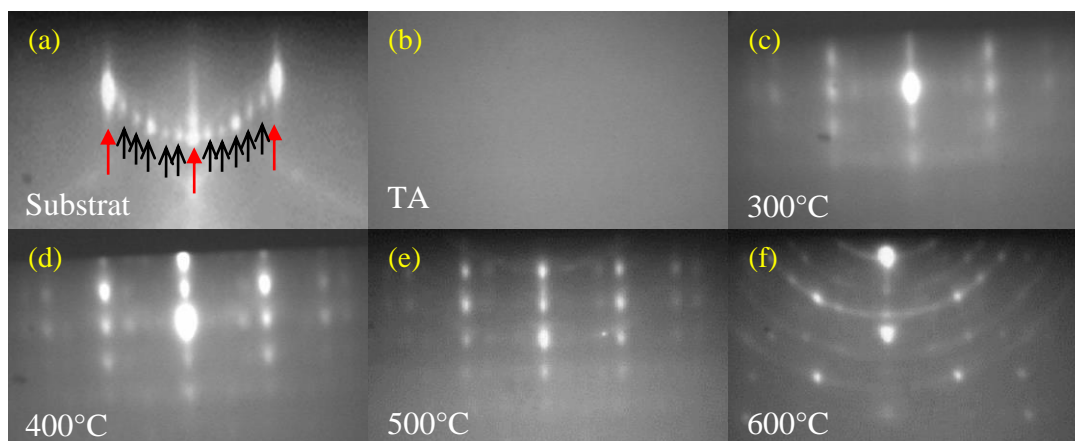


Figure IV. 20 : Diagrammes RHEED enregistrés dans l'azimut $\langle 11-2 \rangle$ après dépôt de 10 MC de Fe sur LAO(111)- $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$: (a) substrat propre, (b) TA, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C et (f) 600°C.

Pour un dépôt à température ambiante (figure IV.20 (b)), la croissance de Fe sur LAO(111) est amorphe comme l'atteste le fond diffus présent sur le cliché RHEED. Notons que jusqu'à 200°C, le cliché RHEED reste quasiment inchangé (cliché non présenté). Le diagramme de diffraction change radicalement à partir de 300°C (figure IV.20 (c-e)). Il est désormais constitué de tâches caractéristiques d'une diffraction en transmission à travers des objets tridimensionnels présents en surface et signifiant que la surface est devenue rugueuse. Par ailleurs, comme dans le cas de la croissance de Fe sur LAO(001), la qualité cristalline des îlots est optimale à 500°C (figure IV.20 (e)) car c'est à cette température que nous obtenons le cliché le plus contrasté. A 600°C (figure IV.20 (f)), le cliché RHEED obtenu présente des anneaux (de Debye-Scherrer) correspondants soit à une cristallisation partielle du Fe sous forme polycristalline soit en îlots orientés aléatoirement au niveau de la surface. On voit également des spots caractéristiques d'une orientation préférentielle d'un certain nombre d'îlots mais différente de celle mise en évidence à 500°C. La distribution de ces spots est caractéristique de plans (110) perpendiculaire à la surface du LAO(111).

IV.2.2 Etude de la croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(111)$ à 500°C

La figure IV.21 présente l'évolution du diagramme RHEED, le long de l'azimut $\langle 1-12 \rangle$, en fonction de la quantité de Fe déposée à 500°C (clichés a-f). Dans l'autre azimut ($\langle 1-10 \rangle$), seules les situations initiale (substrat propre) et finale (10 MC) ont été enregistrées (clichés g-h). Le diagramme RHEED de la figure IV.21 (a) représente la surface $\text{LaAlO}_3(111)$ - $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ propre. L'intensité des tiges entières (1x1) et fractionnaires ($(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$)

relatives au substrat est fortement atténuée dès le dépôt de 1 MC de Fe. Simultanément, apparaissent des tâches témoignant de la formation immédiate d'îlots à la surface. Le mode de croissance de type Volmer-Weber est une nouvelle fois mis en exergue. Des tâches induites par la diffraction d'électrons en transmission sont clairement visibles après dépôt de 3 MC (figure IV.21 (c)). Le même réseau de tâches subsiste jusqu'à 10 MC (figure IV.21 (c-f)).

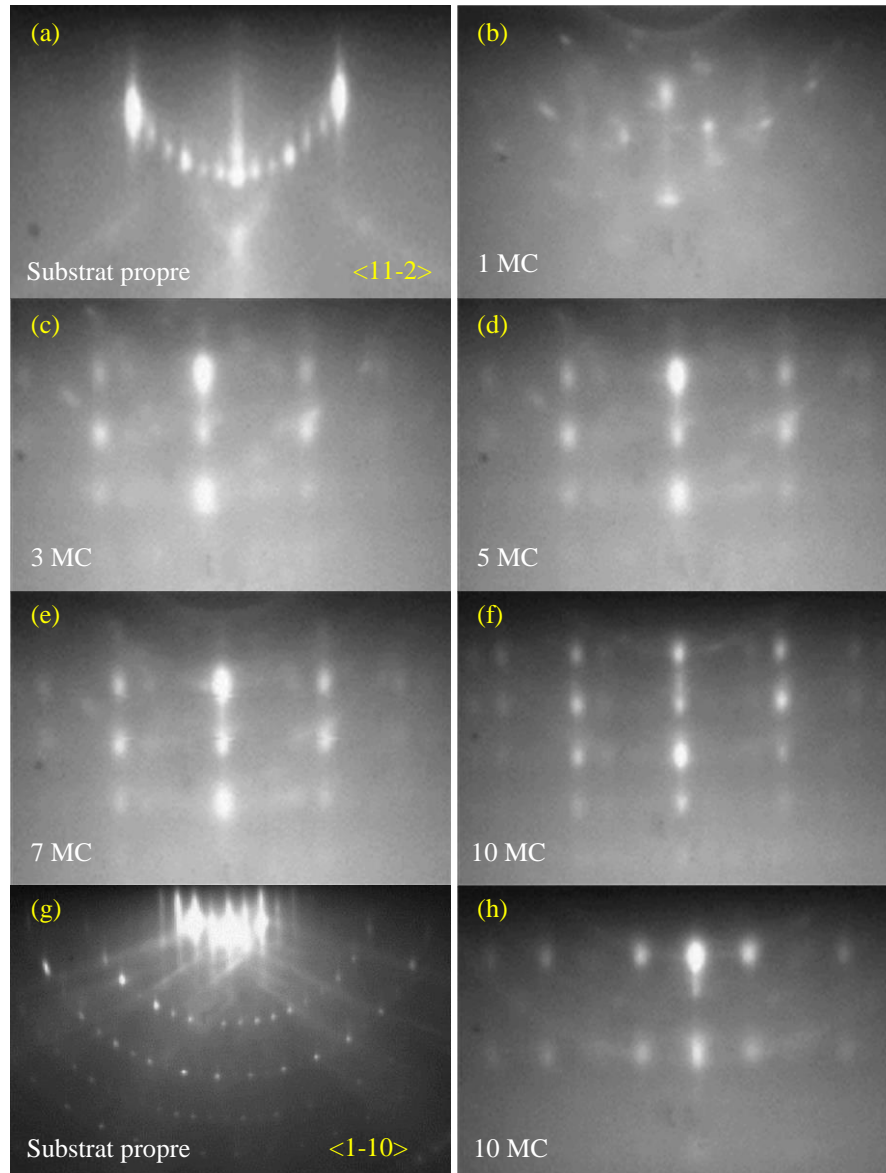


Figure IV. 21 : Suivi du diagramme RHEED en fonction de la quantité de Fe déposée sur LAO(111) à 500°C suivants les azimuts :
 $\langle 11-2 \rangle$: (a) 0 MC (substrat propre), (b) 1MC, (c) 3 MC, (d) 5 M, (e) 7 MC, (f) 10 MC.
 $\langle 1-10 \rangle$: (g) 0 MC (substrat propre), (h) 10 MC.

La persistance des tiges, notamment celles fractionnaires dues à la reconstruction de surface, sur le cliché RHEED après dépôt de 1 MC en plus des tâches (figure IV.21 (b)) indique que

les îlots ne couvrent pas la totalité de la surface du substrat. Par ailleurs, le fait de conserver le même réseau de tâches sur les clichés RHEED, indépendamment de l'épaisseur de Fe, signifie qu'il semble exister une unique relation d'épitaxie. La présence d'une seule famille de spots sur le cliché RHEED dans l'azimut $\langle 1-10 \rangle$ après dépôt de 10 MC (figure IV.21 (h)), renforce la conclusion faite à partir des diagrammes enregistrés dans l'azimut $\langle 11-2 \rangle$. Toutefois, la disposition des spots de diffraction ne ressemble pas à celle obtenue pour le dépôt de Fe sur $\text{LAO}(001)$: une nouvelle relation d'épitaxie semble avoir été mise en évidence.

Dans le cas d'une croissance de type cube sur l'hexagone de $\text{LAO}(111)$, le désaccord de paramètre de maille théorique est de:

$$\Delta a = \frac{a_{\text{Fe}\langle 100 \rangle} - a_{\text{LAO}\langle 111 \rangle}}{a_{\text{LAO}\langle 111 \rangle}} = \frac{2.87 - 2.187}{2.187} = +31.23\% \quad (\text{IV.6})$$

Avec un tel désaccord de maille, il serait impossible de faire une croissance épitaxiale entre le Fe et $\text{LAO}(111)$. Une autre relation d'épitaxie vient s'établir entre les deux matériaux afin de minimiser ce désaccord. Pour la détermination de cette dernière, des analyses HRTEM ont été réalisées à Cadiz. Nous reportons sur la figure IV.22 l'image HRTEM le long de l'azimut $\langle 112 \rangle$ du LAO de dépôt de 10 MC de Fe sur $\text{LAO}(111)$ à 500°C .

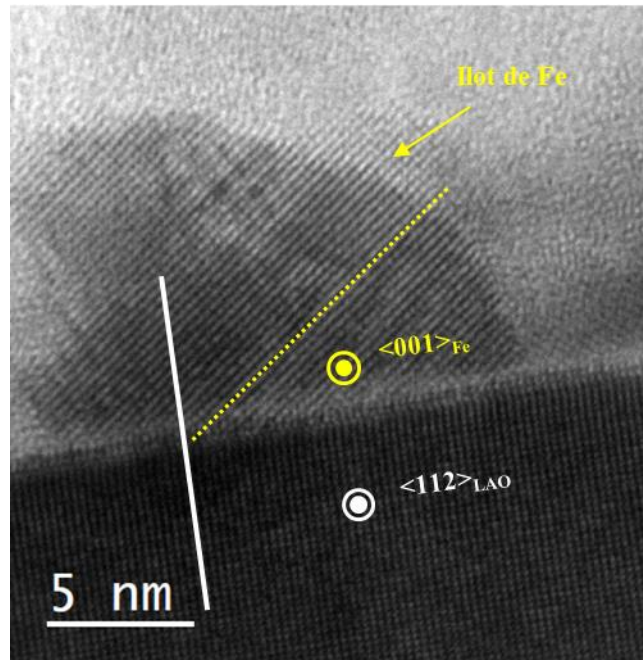


Figure IV. 22 : Image TEM suivant l'azimut $\langle 112 \rangle$ de LAO, d'un dépôt de 10 MC de Fe à 500°C .

L'analyse TEM nous a permis de mettre en évidence une relation d'épitaxie différente de celle obtenue pour la croissance de Fe sur $\text{LAO}(001)$. En effet, le Fe adopte sa propre structure cubique centrée. Les plans (010) de Fe sont tournés de $\sim 34^\circ$ par rapport aux plans (111) de LAO et les directions $\langle 001 \rangle$ de Fe sont parallèles aux directions $\langle 112 \rangle$ du LAO. Cette configuration permis de minimiser le désaccord de maille à 8.79%. Cette valeur positive de désaccord traduit le fait que les couches de Fe sont réalisées sous contrainte compressive.

IV.2.3 Caractérisation chimique

Afin de pouvoir caractériser l'environnement chimique du Fer déposé et d'évaluer la qualité de l'interface Fe/LAO(111), des analyses XPS ont été réalisées. Nous présentons sur la figure IV.23 le spectre Fe2p après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C , mesuré en incidence normale (courbe noire) et en incidence rasante (courbe rouge) (a) ainsi que la normalisation de ce spectre pour les deux angles d'incidence (b).

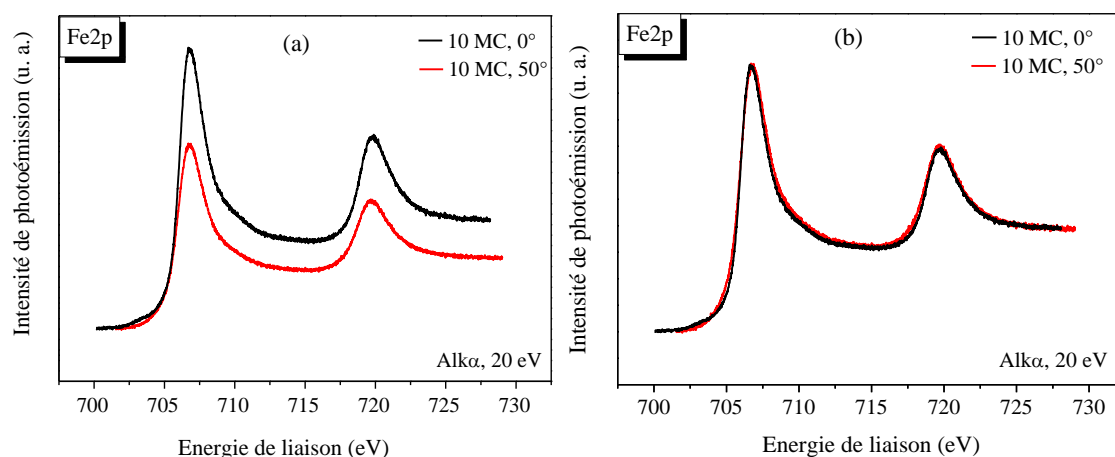


Figure IV. 23 : (a) Spectre XPS de Fe2p après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C , mesuré en incidence normale (courbe noire) et en rasante (courbe rouge). Le même spectre normalisé est représenté sur la figure (b).

Comme nous avons vu dans le cas de la croissance de Fe sur $\text{LAO}(001)$, le spectre Fe2p présente deux structures ($\text{Fe}2p_{3/2}$ et $\text{Fe}2p_{1/2}$) séparées de ~ 13 eV. On constate que le spectre enregistré en incidence normale est plus intense que celui enregistré en incidence rasante (figure IV.23 (a)). Ceci est due au fait que le Fe ne couvre pas la totalité de la surface. Ainsi en incidence rasante, on détecte moins le Fer puisque la croissance de Fe est type Volmer-Weber (en accord avec le résultat obtenue par le RHEED (figure IV.20)).

Néanmoins, la normalisation du spectre $\text{Fe}2p$ enregistré en incidence normale et en rasante (figure IV.23 (b)) montre que la largeur à mi-hauteur est conservée, ce qui implique que la couche déposée présente un environnement chimique. Autrement dit, L'interface $\text{Fe/LAO}(111)$ est abrupte.

Afin de vérifier l'abrupticité chimique de l'interface $\text{Fe/LAO}(111)$, nous examinons l'évolution des composantes volumiques du substrat. La figure IV.24 représente les spectres $\text{O}1s$ (a, b), $\text{Al}2p$ (c, d) et $\text{La}4d$ (e, f) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le dépôt de 10 MC de Fe à 500°C . Suite au dépôt de Fe, une diminution en intensité est observée sur les spectres (a, c et e), en accord avec la présence de Fe sur la surface de $\text{LAO}(111)$. Néanmoins, la normalisation des spectres $\text{O}1s$ (b), $\text{Al}2p$ (d) et $\text{La}4d$ (f) de la figure IV.21 montre que leur largeur à mi-hauteur est conservée après le dépôt de Fe. Autrement dit, aucune modification de l'environnement chimique des éléments du substrat n'est à signaler, excluant ainsi la formation d'alliage à l'interface.

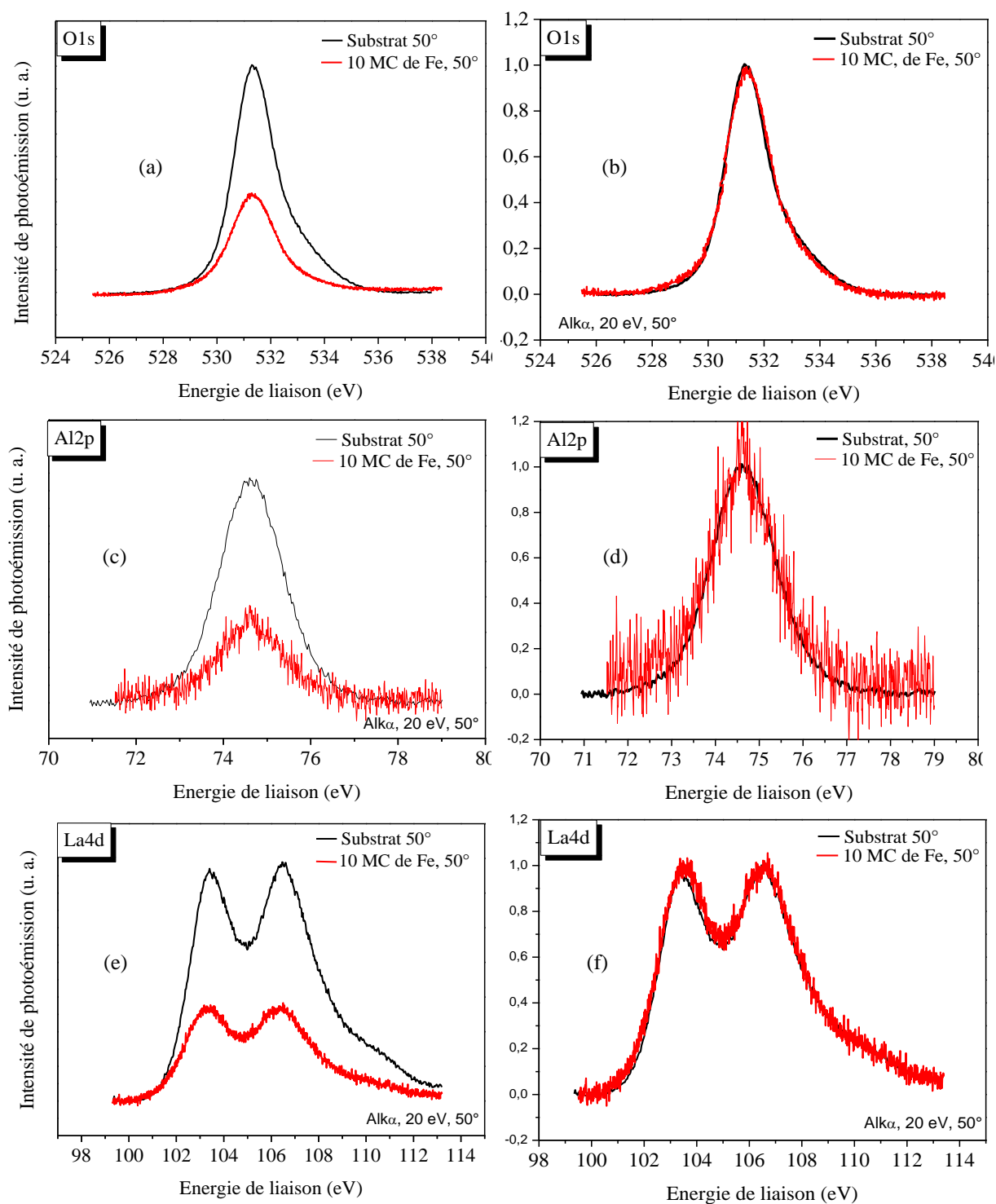


Figure IV. 24 : Niveaux de cœur XPS (a) O1s, (c) Al2p et (e) La4d, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après dépôt de 10 MC de Fe à 500°C (en rouge) et sur substrat propre (en noir). Les mêmes spectres normalisés sont présentés respectivement sur les figures (b), (d) et (f).

En résumé, pour le dépôt de 10 MC de Fe à 500°C les diagrammes RHEED révèlent une croissance de type Volmer-Weber. Les spectres XPS confirment que les îlots sont constitués de Fe pur et que l'interface Fe/LAO(111) est abrupte du point de vue chimique.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'épitaxie de Fe par MBE sur des surfaces $\text{LaAlO}_3(001)\text{-c}(2\times 2)$ et $\text{LaAlO}_3(111)\text{-(}2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}\text{)R30}$. Un certain nombre de similitudes mais aussi quelques différences ont été mises en lumière avec cette étude.

Sur les deux faces (001) et (111) du LAO, le dépôt de Fe à température ambiante recouvre uniformément la surface mais la croissance est incohérente puisque amorphe. Pour avoir une croissance cohérente, il faut se placer à 500°C environ. A cette température, le mode de croissance du Fe est de type Volmer-Weber, caractérisé par la formation immédiate d'îlots dès les premiers instants du dépôt. Toujours sur les deux faces, la croissance cohérente du Fer s'opère dans une étroite fenêtre de température autour de $500 \pm 50^\circ\text{C}$ et permet aux îlots de Fer de s'épitaxier avec une seule relation d'épitaxie. Pour la face (001) le Fe adopte sa propre structure bcc (cubique centré) avec une relation d'épitaxie typique dans laquelle les plans (001) de Fer et (001) de LAO sont parallèles mais où la maille de Fe est tournée de 45° par rapport à la maille de LAO(001) autour de l'axe vertical de croissance [001]. Pour la face (111), le Fer adopte également sa structure (bcc) avec cette fois une désorientation de la maille puisque les plans (010) du Fer sont tournés de 34° par rapport aux plans (111) du LAO. Sur les deux faces, la conservation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des pics XPS (dépôt et substrat) nous montre qu'il n'y a aucune modification de l'environnement chimique. La formation d'alliage à l'interface semble donc être exclue et l'abrupticité chimique de l'interface est préservée. De plus ces résultats nous permettent de conclure à la nucléation d'îlots de Fer pur.

Sur la face (001), les analyses RHEED, HRTEM et XPD ont montré que les îlots de Fe sont fortement contraints dans les premiers stades de croissance et se relaxent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. La contrainte compressive à l'intérieur des îlots de Fe semble être uniforme et sans défauts (comme des macles et/ou dislocations). La particularité de la surface de LAO (plan de terminaison LaO) fait que le mécanisme de relaxation s'effectuent principalement à l'interface et permet d'accommoder les mailles de Fe à celles du LAO malgré le fort désaccord de maille entre ces deux derniers ($\sim 7\%$). La présence des liaisons Fe-O à l'interface ainsi que leur forte distorsion est vraisemblablement à l'origine de cette relaxation singulière.

Références du chapitre IV

- [1] Schroeder T, Costina I, Giussani A, Weidner G, Seifarth O, Wenger C, Zaumseil P, Mocuta C, Metzger T H, Geiger D and Lichte H 2007 Self-assembled Ge nanocrystals on high-k cubic Pr₂O₃(111)/Si(111) support systems *Journal of Applied Physics* **102** 034107
- [2] Seo J W, Dieker C, Taponnier A, Marchiori C, Sousa M, Locquet J-P, Fompeyrine J, Ispas A, Rossel C, Panayiotatos Y, Sotiropoulos A and Dimoulas A 2007 Epitaxial germanium-on-insulator grown on (001) Si *Microelectronic Engineering* **84** 2328–31
- [3] Largeau L, Patriarche G, Saint-Girons G, Delhay G and Hollinger G 2008 Self-assembled Ge nanocrystals on BaTiO₃/SrTiO₃/Si(001) *Applied Physics Letters* **92** 031904
- [4] Fu Q and Wagner T 2002 Nucleation and growth of Cr clusters and films on (1 0 0) SrTiO₃ surfaces *Thin Solid Films* **420–421** 455–60
- [5] Francis A J, Cao Y and Salvador P A 2006 Epitaxial growth of Cu(100) and Pt(100) thin films on perovskite substrates *Thin Solid Films* **496** 317–25
- [6] Zannouni M, Ben Azzouz C, Derivaz M, Dentel D, Denys E, Diani M, Aouni A, Morales F M, Manuel J M, García R and Bischoff J-L 2014 Epitaxial growth of Fe islands on LaAlO₃ (001) substrates *Journal of Crystal Growth* **391** 121–9
- [7] Colaiaanni M L, Chen P J and Yates Jr. J T 1990 Spectroscopic studies of the thermal modification of the Fe/Al₂O₃ interface *Surface Science* **238** 13–24
- [8] Graat P C and Somers M A 1996 Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra *Applied surface science* **100** 36–40
- [9] Bhargava G, Gouzman I, Chun C M, Ramanarayanan T A and Bernasek S L 2007 Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study *Applied Surface Science* **253** 4322–9
- [10] Brivio S, Rinaldi C, Petti D, Bertacco R and Sanchez F 2011 Epitaxial growth of Fe/BaTiO₃ heterostructures *Thin Solid Films* **519** 5804–7
- [11] Yao J, Merrill P B, Perry S S P, Marton D and Rabalais J W 1998 Thermal stimulation of the surface termination of LaAlO₃{100} *J. Chem. Phys.* **108** 1645–52
- [12] Urano T and Kanaji T 1988 Atomic and Electronic Structure of Ultrathin Iron Film on MgO(001) Surface *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 3403–10
- [13] Wagner T, Polli A D, Richter G and Stanzick H 2001 Epitaxial growth of metals on (100) SrTiO₃ : The influence of lattice mismatch and reactivity *Zeitschrift für Metallkunde* **92** 701–6
- [14] Roosendaal S J, Van Asselen B, Elsenaar J W, Vredenberg A M and Habraken F 1999 The oxidation state of Fe (100) after initial oxidation in O₂ *Surface Science* **442** 329–37

- [15] Kawanowa H, Ozawa H, Ohtsuki M, Gotoh Y and Souda R 2002 Structure analysis of LaAlO₃(0 0 1) surfaces by low energy neutral scattering spectroscopy *Surface Science* **506** 87–92
- [16] Rabe K M, Ahn C H and Triscone J-M 2007 *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Springer Science & Business Media)
- [17] Dentel D 1999 *Croissances d'hétérostructures à la base de Si et de Ge épitaxiées par jets moléculaires: rôle de la contrainte sur les diffusions de surface et les morphologies*. (Université de Haute Alsace-Mulhouse)
- [18] Mortada H, Derivaz M, Dentel D, Srouf H and Bischoff J-L 2009 Si epitaxial growth on LaAlO₃(001) *Surface Science* **603** L66–9
- [19] Dentel D, Mortada H, Derivaz M, Bischoff J-L, Denys E, Morales F M, Herrera M, Manuel J M and García R 2012 Strain relief: Mainspring of Ge semiconducting nanostructures growth on LaAlO₃(001) *Acta Materialia* **60** 1929–36
- [20] Jin-Long T, Jun Z, Wen-Feng Q, Jie X and Yan-Rong L 2008 *Ab initio* study of oxygen-vacancy LaAlO₃ (001) surface *Chinese Physics B* **17** 655–61
- [21] Picraux S T, Chu W K, Allen W R and Ellison J A 1986 Channeling analysis of strain in superlattices *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **15** 306–13
- [22] Chambers S A 1991 Epitaxial film crystallography by high-energy Auger and X-ray photoelectron diffraction *Advances in Physics* **40** 357–415
- [23] Jr W F E, Jacob I, Rudd J M, Cochran J F and Heinrich B 1990 X-ray photoelectron and Auger electron forward-scattering studies of lattice expansions and contractions in epitaxial films *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8** 1582–6
- [24] Lépine B, Quémerais A, Sébilleau D, Jézéquel G, Agliz D, Ballini Y and Guivarc'h A 1994 X-ray photoelectron diffraction study of YbAs/GaAs(001) and ScAs/GaAs(001) heterostructures *Journal of Applied Physics* **76** 5218
- [25] Bischoff J-L, Mortada H, Dentel D, Derivaz M, Ben Azzouz C, Akremi A, Chefi C, Miguel Morales F, Herrera M, Manuel Manuel J, Garcia R and Diani M 2012 Si and Ge nanostructures epitaxy on a crystalline insulating LaAlO₃(001) substrate *Phys. Status Solidi A* **209** 657–62

Chapitre V

Diffraction de photoélectrons X : Théorie et code de calcul MsSpec

Introduction

La simulation informatique est devenue rapidement un outil incontournable pour la modélisation des systèmes naturels en général, et physique en particulier, grâce notamment aux avancées spectaculaires réalisées au niveau de la capacité et de la rapidité des calculs. Les expérimentateurs font donc de plus en plus appel à la simulation informatique pour valider l'interprétation de leurs résultats. C'est le cas, notamment de la simulation des diagrammes de diffraction de photoélectron X (XPD) expérimentaux obtenus sur des couches minces. Cette dernière est nécessaire, voir incontournable, si on veut avoir une interprétation plus quantitative de ces diagrammes. Si dans certains cas, il est possible d'obtenir les informations cristallographiques (notamment en absorption X), la comparaison à un calcul permet toujours d'obtenir un bien meilleure précision (typiquement un facteur de 10). A ce sujet, plusieurs codes de calculs basés sur la théorie de la diffusion multiple ont été utilisés et rapportés dans la littérature ces deux dernières décennies. Parmi ceux-ci, il y a le code EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters), développé en 1999 par F. Javier Garcia de Abajo de l'Université de Berkeley en collaboration avec M. A. Van Hove et C. S. Fadley [1], le code Halle PED MSC (Halle Photoelectron Multiple Scattering Cluster), développé par l'équipe de Angelika Chassé de l'Université Halle-Wittenberg en Allemagne [2]. Dans le cas de notre étude, nous avons fait appel à la simulation des diagrammes XPD par le code de calcul MsSpec (Multiple Scattering Spectroscopies), développé par Didier Sébilleau de l'Institut de Physique de Rennes [3].

Dans ce chapitre, nous donnerons tout d'abord les grandes lignes de la théorie de la diffusion simple et multiple. Ensuite nous présenterons brièvement les différentes composantes du programme MsSpec. La dernière partie sera consacrée aux différents tests réalisés afin de résoudre les problèmes de convergence des calculs XPD rencontrés dans le cas des atomes lourds, notamment le lanthane ($Z = 57$) du substrat LaAlO_3 .

V.1 Aspect théorique de diffraction de photoélectrons X (XPD)

V.1.1 Présentation de diffraction de photoélectron

Lorsqu'un atome, irradié avec un photon X, éjecte un électron, l'onde électronique associée à cet électron est diffusée élastiquement par les atomes voisins de l'atome émetteur et des interférences apparaissent entre l'onde directe et l'onde diffusée (figure V.1). Ces interférences, constructives ou destructives, vont donc dépendre de la phase relative entre l'onde directe et l'onde diffusée. Cette phase dépend de l'énergie cinétique du photoélectron, de la position des atomes diffuseurs par rapport à l'atome émetteur ainsi que de la nature des atomes diffuseurs.

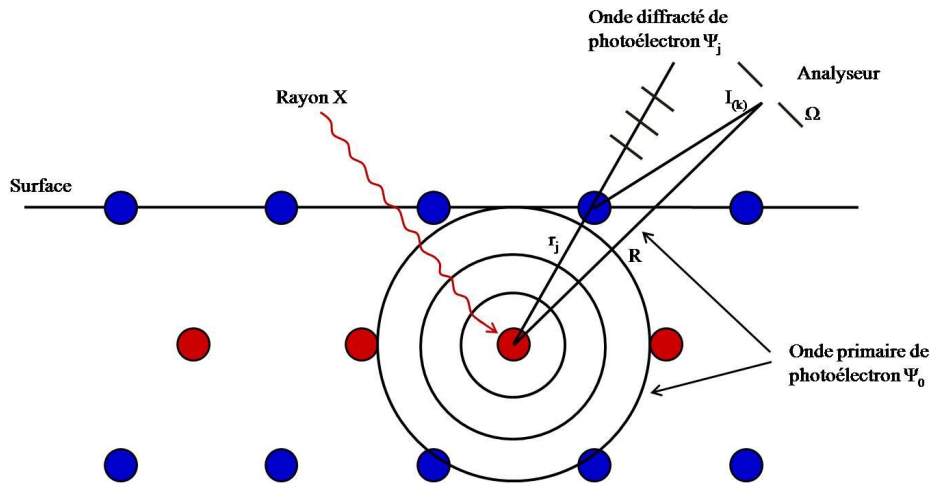


Figure V. 1 : Schéma représentant le principe de l'XPD.

Par ailleurs, comme le montre la figure V.2, l'amplitude de diffusion dépend fortement de l'énergie du photoélectron (cas d'une onde plane diffusée par des atomes de Cu). Aux basses énergies, l'amplitude de diffusion est fortement structurée tandis qu'elle ne présente qu'un seul pic vers l'avant à 1000 eV. On constate également qu'à basse énergie cinétique (< 100 eV) la rétrodiffusion (*back-scattering*) est très importante et qu'elle contribue sensiblement à l'amplitude de diffusion jusqu'à des énergies cinétiques de l'ordre de 500 eV. Par contre, à haute énergie cinétique (500-1000 eV), l'amplitude de diffusion est complètement dominée par la diffusion vers l'avant (*forward-scattering*).

La technique XPD se place dans un contexte particulier de la photoémission angulaire où les photoélectrons excités des niveaux de cœur ont une énergie cinétique comprise entre 500 et 1000 eV, ce qui correspond à une gamme d'énergie où la diffusion vers l'avant domine

l'amplitude de diffusion. Il a été montré qu'un modèle de diffusion simple (*Single Scattering Cluster Theory*) tenant compte de différents effets tels que l'atténuation inélastique ou l'atténuation due au facteur de Debye-Waller (caractérisant le désordre thermique) reproduit qualitativement, dans la plupart des cas, les profils XPD mesurés [4]. Nous présentons, dans le paragraphe suivant, les hypothèses de bases et les principaux résultats mathématiques du modèle de diffusion simple.

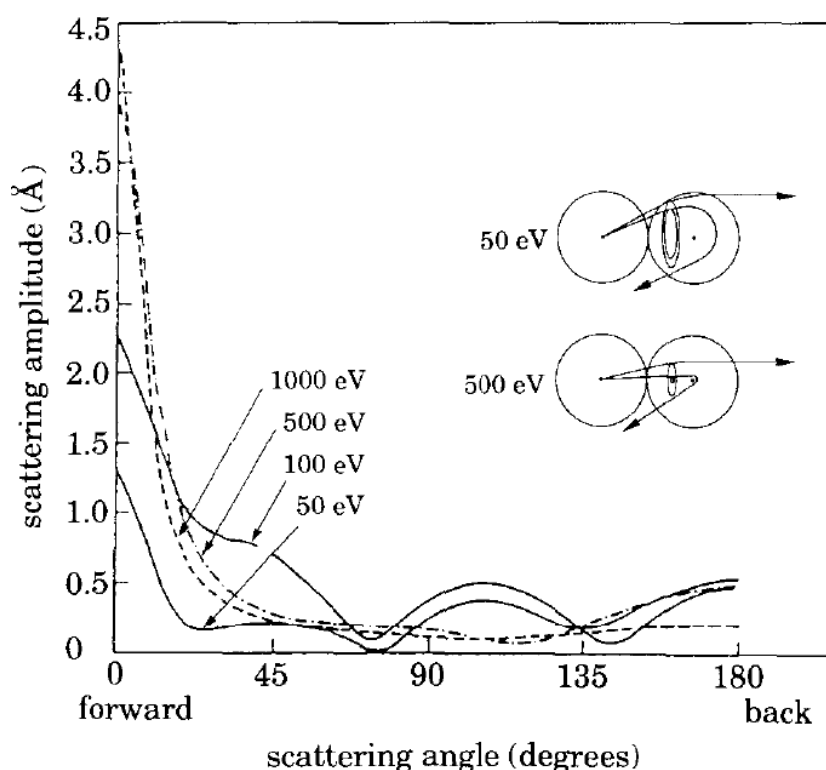


Figure V. 2 : Amplitude de diffusion pour une onde plane d'un électron diffusée par un atome de Cu calculée pour différentes énergies cinétiques (d'après réf.[4]).

V.1.2 Le modèle de diffusion simple

Dans l'approximation de la diffusion simple, le photoélectron est diffusé une seule fois avant de se recombiner avec l'onde directe (non diffusée). Supposons un photoélectron émis à partir d'un atome donné dans un cristal, ψ_c étant la fonction d'onde du niveau de cœur associée à l'état initial et $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ la fonction d'onde de l'état final correspondant à l'émission du photoélectron de vecteur d'onde \mathbf{k} . L'intensité de photoémission peut s'écrire, dans l'approximation dipolaire, comme suivante :

$$I(\mathbf{k}) \propto |\langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_c(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (\text{V.1})$$

Avec : $\hat{\mathbf{e}}$ est le vecteur unitaire de la polarisation.

Le photoélectron peut atteindre l'analyseur (d'ouverture angulaire Ω_0) sans interférer avec les atomes du cristal, ou bien subir différents événements de diffusion le long d'un chemin j au terme duquel il rejoindra le détecteur sans autre interaction. L'onde électronique associée à cet électron interagit alors par le biais des potentiels atomiques avec les atomes voisins, pouvant être considérés comme des sources cohérentes d'ondes sphériques. La fonction d'onde associée au photoélectron émis aura donc une composante $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ qui caractérise l'émission directe et une composante $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$ tenant compte du processus de diffusion du photoélectron sur un diffuseur j à une distance \mathbf{r}_j , c'est-à-dire de l'interaction de l'onde directe avec les centres diffuseurs (i.e. les atomes) pris un à un (figure V.3). La fonction d'onde totale associée à l'état final s'écrira :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \sum_j \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \quad (\text{V.2})$$

Nous nous intéressons à l'intensité de photoémission mesurée par l'analyseur, or celui-ci est situé à une distance quasi infinie par rapport aux distances entre atomes émetteur et diffuseur. Ainsi le comportement asymptotique de la fonction d'onde caractérisant l'émission directe peut être décrit, loin du potentiel diffuseur, comme une onde sphérique centrée sur l'atome émetteur et avec une amplitude modulée par l'élément de matrice de photoémission \mathbf{M}_{fi}^0 :

$$\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \propto \mathbf{M}_{fi}^0 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \quad (\text{V.3})$$

De la même façon, la fonction d'onde associée à l'électron diffusé est décrite par une onde sphérique centrée sur l'atome j et avec une amplitude modulée par l'élément de matrice \mathbf{M}_{fi}^j :

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \propto \mathbf{M}_{fi}^j \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{V.4})$$

Où \mathbf{M}_{fi}^j est l'élément de matrice de couplage décrivant l'interaction photon-électron.

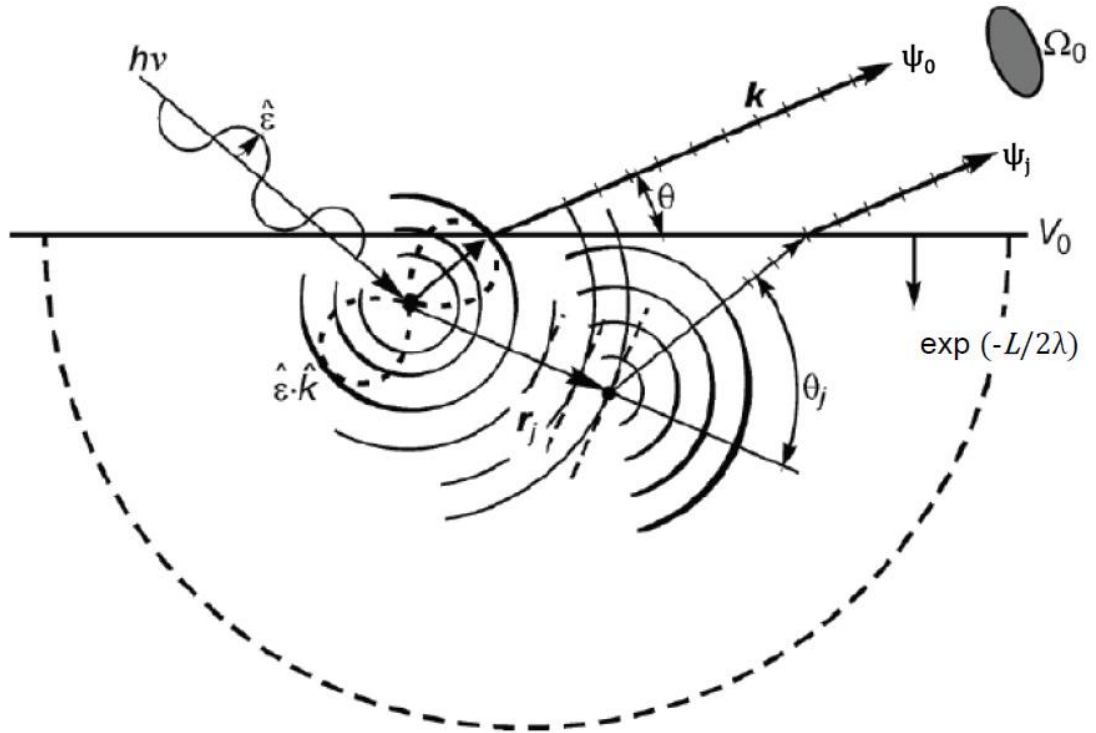


Figure V. 3 : Schéma du processus physique de la diffraction de photoélectrons et principaux paramètres du calcul. Les effets d'interférences entre l'onde directe ψ_0 et l'onde diffusée ψ_j se manifestent par des modulations dans les courbes d'intensités $I(\mathbf{k})$. $\hat{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation de l'onde électromagnétique, $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}$ l'élément de matrice de photoémission pour un état initial de type s, \mathbf{r}_j la distance entre l'atome émetteur et $j^{\text{ième}}$ atome diffuseur, θ et θ_j les angles d'observation et de diffusion respectivement, V_0 le potentiel interne du matériau considéré, Ω_0 l'ouverture angulaire de l'analyseur et $\exp(-L/2\lambda)$ le facteur tenant compte de l'atténuation de l'amplitude d'ondes électroniques due aux diffusions inélastiques, où L est la distance totale parcourue par le photoélectron et λ est le libre parcours moyen inélastique. La demi-sphère en pointillés représente le rayon du cluster considéré.

V.1.2.a Le facteur de diffusion électron – atome

Le processus de diffusion électron-atome produisant ψ_j peut être facilement représenté en faisant appel à la notion de facteur de diffusion qui décrit complètement l'effet d'un potentiel sur une onde plane incidente.

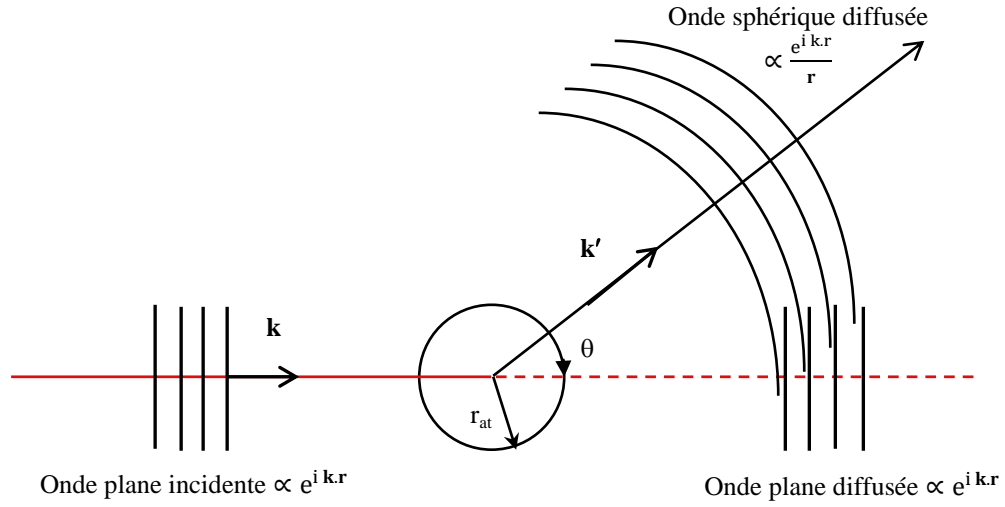


Figure V. 4 : Schéma d'un modèle d'une onde plane diffusée par un potentiel sphérique.

En effet, supposant que l'on représente un électron incident sur un atome, décrit par un potentiel sphérique, par une onde plane (figure V.4) (c'est en ce sens que la représentation est schématique), on peut montrer [5] que le comportement asymptotique de la fonction d'onde de l'électron diffusé, loin du potentiel, est donné par :

$$\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(\theta_j) \frac{e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \quad (\text{V.5})$$

Où $f(\theta_j)$ est le facteur de diffusion.

Le fait de considérer l'onde incidente comme une onde plane, ou plus précisément, de supposer que l'onde incidente ψ_0 présente un faible degré de sphéricité par rapport aux dimensions du potentiel diffuseur, est connu comme l'approximation du petit atome (*small-atom approximation*) [6]. Dans cette approximation, le facteur de diffusion peut s'écrire sous la forme usuelle :

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) \sin \delta_l e^{i \delta_l} P_l(\cos \theta) \quad (\text{V.6})$$

Où l désigne le moment angulaire de chaque onde partielle, $P_l(\cos \theta)$ les polynômes de Legendre d'ordre l , θ l'angle de diffusion et δ_l les déphasages accumulés par l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente.

Par conséquent, pour de grandes distances \mathbf{r} , l'onde diffusée $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) &= \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \|f(\theta_j)\| \frac{e^{i[k \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| + \gamma(\theta_j)]}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \\ &= \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \|f(\theta_j)\| \frac{e^{i[kr_j(1 - \cos \theta_j) + \gamma(\theta_j)]}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (\text{V.7})$$

Avec, $kr_j(1 - \cos \theta_j) + \gamma(\theta_j)$ le déphasage total entre l'onde incidente ψ_0 et l'onde diffusée ψ_j . Notons que c'est ce déphasage, somme du déphasage géométrique et du déphasage lié au processus de diffusion qui contient toute l'information sur les paramètres structuraux.

V.1.2.b Les éléments de matrice de photoémission et les interférences dans l'état final

Lorsque le modèle de diffusion simple est appliqué à la diffraction de photoélectrons, l'élément de matrice dipolaire est usuellement traité comme impliquant un état final de type p (ce qui est le traitement approprié uniquement pour l'émission de photoélectrons de sous-couches électroniques de type s). Dans le cadre de cette approximation, la dépendance angulaire de l'élément de matrice prend la forme $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ pour une direction d'émission arbitraire $\hat{\mathbf{k}}$ [7,8].

Dans le cas plus général de l'émission d'électrons d'orbitales définies par un moment angulaire l différent de zéro, on doit tenir compte du caractère anisotrope de l'élément de matrice et inclure la superposition des deux canaux de diffusion $(l+1)$ et $(l-1)$ [9–12]. Cependant, il a été montré qu'aux hautes énergies cinétiques (~ 1000 eV), les profils XPD étaient peu sensibles au choix des éléments de matrice [13–16]. De plus, dans cette gamme d'énergie, le canal $(l+1)$ domine.

Dans une étude sur l'influence du moment angulaire de l'électron dans l'état final et des effets d'interférences [11], Friedman et Fadley ont montré que le moment angulaire de l'état final devrait être correctement défini pour des énergies cinétiques inférieures à 500 eV, tandis qu'aux hautes énergies cinétiques la diffusion vers l'avant pouvait être raisonnablement traitée en considérant un état final décrit par une orbitale atomique de type p .

V.1.2.c Expression de l'intensité de photoémission dans le modèle de diffusion simple

Pour une description correcte du processus de diffraction, l'atténuation inélastique et les vibrations thermiques de la maille cristalline doivent être incluses dans l'équation (V.2). comme le signal de photoémission présente une atténuation exponentielle en $\exp(-L/\lambda)$ et l'amplitude associée en $\exp(-L/2\lambda)$ où L est la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface et λ le libre parcours moyen inélastique. L'onde directe et l'onde diffusée doivent donc être multipliées par ce facteur d'atténuation afin de tenir compte de l'atténuation inélastique dans l'hypothèse de pertes d'énergies à caractère fortement isotrope. Ensuite, la correction due aux vibrations thermiques est facilement prise en compte en multipliant les termes associés à l'onde diffusée par un facteur de Debye-Waller W_j . On obtient alors l'expression suivante pour l'intensité de photoémission [13] :

$$I(k) \propto \left| \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}} e^{-\frac{L}{2\lambda}} + \sum_j \frac{\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j}{r_j} |f(\theta_j)| W_j e^{-\frac{L_j}{2\lambda}} e^{i[kr_j(1-\cos\theta_j) + \gamma(\theta_j)]} \right|^2 + \sum_j \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j)^2}{r_j^2} |f(\theta_j)|^2 (1 - W_j^2) e^{-\frac{L_j}{\lambda}} \quad (\text{V.8})$$

Où, $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j$ représentent les dépendances angulaires des éléments de matrice de photoémission pour des orbitales de type p et respectivement pour les vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\mathbf{r}}_j$. $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}} e^{-\frac{L}{2\lambda}}$ est l'amplitude de l'onde directe $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ et $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j |f(\theta_j)| W_j \exp\left(-\frac{L_j}{2\lambda}\right) / r_j$ est l'amplitude effective de l'onde diffusée $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$. Ces termes sont obtenus en tenant compte de l'atténuation inélastique et de l'amortissement des phénomènes d'interférences dûs aux vibrations thermiques des atomes. L'exponentielle complexe contient l'information sur la différence de phase totale (déphasage géométrique et déphasage lié au processus de diffusion) entre ψ_0 et ψ_j . Le second terme appelé souvent terme de « diffusion thermique diffuse » est un facteur de correction assurant que, dans le calcul du carré module, on n'introduit pas de facteur de Debye-Waller lorsque les ondes sont issues du même atome j . Ce terme tend à rajouter un fond incohérent mais il est souvent négligeable par rapport à l'ensemble des modulations. Finalement, on rappelle que la formule (V.8) donne l'intensité du courant issu d'un émetteur dans la direction \mathbf{k} . Pour avoir le courant de photoémission total, il faut sommer sur tous les émetteurs possibles.

A ce stade, nous pouvons donner quelques arguments qui justifient les approximations faites dans le modèle SSC. D'abord, le fait que le libre parcours moyen λ des électrons dans la matière soit de l'ordre de 10 à 20 Å pour des énergies cinétiques de l'ordre de 500 - 1000 eV permet de limiter les événements de diffusion à des rayons de cluster comparables à λ . Cette propriété rend la technique XPD particulièrement sensible aux premières couches de coordination spécifiques d'un atome donné. Cela implique également que les électrons détectés par l'analyseur sont issus des premières couches atomiques sous la surface. Ensuite, la forme du facteur de diffusion $f(\theta)$ est telle que son intensité n'est marquée qu'autour de 0° (figure V.2). Lorsque l'angle de diffusion augmente, celui-ci décroît puis devient relativement faible dès que l'on dépasse des angles à 45° . Cela implique que les parcours de diffusions impliquant un angle supérieur à 45° ne contribuent pas de façon significative aux modulations observées dans les profils XPD. En plus, cela limite les parcours de diffusion multiple lorsqu'on s'écarte de la diffusion vers l'avant. Enfin, le facteur de Debye-Waller W_j favorise également la diffusion vers l'avant. En effet, il peut être exprimé en fonction du carré moyen de l'amplitude de vibration thermique $\overline{U_j^2}(T)$ de l'atome diffuseur j par rapport à l'émetteur :

$$W_j = e^{[-\Delta k_j^2 \overline{U_j^2}(T)]} = e^{[-2k^2(1-\cos \theta_j) \overline{U_j^2}(T)]} \quad (V.9)$$

Où Δk_j est la variation du vecteur d'onde de l'atome j due au processus de diffusion et θ_j est l'angle de diffusion.

On constate que lorsque θ_j tend vers 0° , le coefficient de Debye-Waller tend vers 1. En d'autres termes, les pics de diffusion vers l'avant sont très peu affectés par le désordre thermique ce qui conduit à des renforcements d'intensité essentiellement dans les directions de haute densité atomique. Notons que le calcul du facteur de Debye-Waller décrit par l'équation (V.9) suppose que les vibrations thermiques, calculées dans le modèle d'Einstein [17], soient indépendantes et isotropes. Or, dans un cristal réel, les vibrations étant corrélées, il y aura une modification du facteur de Debye-Waller qui est anisotrope [18]. Toutefois, les améliorations de la description des vibrations thermiques pour le calcul des déplacements carrés moyens $\overline{U_j^2}(T)$ et pour le calcul du facteur de Debye-Waller [19,20], ne donnent pas de résultats en contradiction avec les conclusions préalablement exposées quant aux effets de désordre thermique sur la diffraction de photoélectrons à haute énergie.

V.1.2.d Les limitations du modèle de diffusion simple

Le modèle de diffusion simple (SSC) se limite au traitement de la diffusion en ondes planes. En effet, nous avons décrit la fonction d'onde de l'émetteur par son comportement asymptotique en onde sphérique et assimilé cette onde à une onde plane au moment où le photoélectron atteint le diffuseur j . On s'est alors placé dans l'approximation du « petit atome » qui admet implicitement que la distance interatomique est grande devant la longueur d'onde du photoélectron. Toutefois, il a été montré, dans un cas particulier de photodiffraction polaire, que la prise en compte du caractère sphérique des ondes en diffusion simple améliorerait sensiblement l'accord théorie-expérience [21]. Les formulations du modèle de diffusion simple en ondes sphériques [19,20,22], ont cependant mené à des temps de calcul bien plus importants que pour le formalisme en ondes planes. Aussi a-t-il été préférable de s'orienter vers une solution intermédiaire tenant compte de corrections d'ondes sphériques pour conserver à la fois la simplicité et la souplesse d'emploi du modèle de diffusion simple. Cette approche fut étudiée par différents auteurs qui proposèrent l'introduction de corrections n'intervenant que sur le facteur de diffusion définissant ainsi un facteur de diffusion effectif aisément calculable [20,23,24]. La comparaison entre le calcul complet en ondes sphériques et le calcul en ondes planes « corrigées » a montré que ces corrections prenaient en compte la majeure partie des effets associés au caractère sphérique des fonctions d'ondes, à savoir la forte diminution de l'intensité du pic de diffusion vers l'avant [20].

En général, les calculs effectués avec le modèle de diffusion simple, tenant compte des corrections sphériques, permettent de retrouver toutes les structures observées expérimentalement dans un diagramme XPD. Cependant, plusieurs études ont montré que cette description restait insuffisante pour reproduire totalement l'expérience [25–27].

V.1.3 La diffusion multiple

V.1.3.a Introduction

La figure V.5 montre les résultats théoriques de Xu *et al.* obtenus en diffusion simple et multiple pour une chaîne d'atomes de cuivre [26]. Le pic intense à 45° est caractéristique de l'effet de diffusion vers l'avant et les pics secondaires émanent des interférences entre l'onde électronique directe et l'onde diffusée. Alors que le modèle de diffusion simple ne montre aucune sensibilité du pic de diffusion vers l'avant quant au nombre d'atomes diffuseurs, les calculs en diffusion multiple prédisent une forte atténuation de son intensité. Cet effet est connu sous le terme d'effet défocalisant (defocusing effect) et est fortement dépendant du

nombre d'atomes diffuseurs, de la distance entre l'atome émetteur et le centre diffuseur et de l'énergie cinétique des photoélectrons. La prise en compte de la diffusion multiple provoque non seulement une réduction de l'intensité du pic de diffusion vers l'avant, mais aussi une diminution de sa largeur [28].

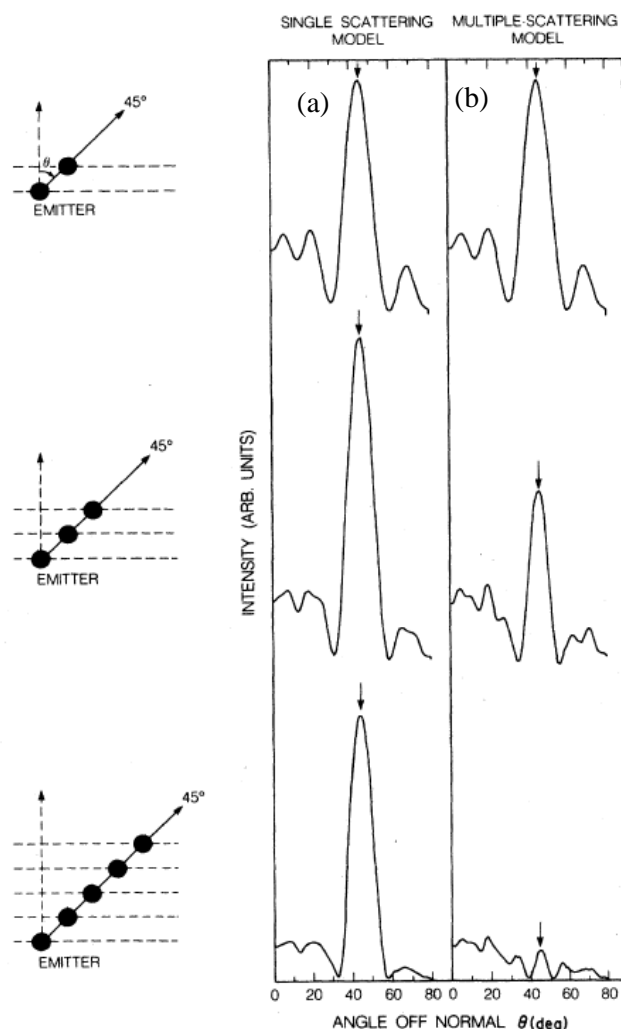


Figure V. 5 : Mise en évidence de l'atténuation de l'émission Auger du cuivre (917 eV) à partir d'un point source à l'extrémité de la chaîne d'atomes du cuivre. Calculs en diffusion simple (a) et multiple (b) dans le cas d'une chaîne linéaire d'atomes de cuivre. Les schémas sur la gauche illustrent la géométrie utilisée pour chaque calcul. Le pic intense indique des effets dominants de diffusion vers l'avant.

Dans le cas de notre étude où l'énergie cinétique des photoélectrons est largement supérieure à 500 eV, le fait de se limiter au modèle de diffusion simple tel que nous l'avons développé, c'est-à-dire de ne pas tenir compte des corrections en ondes sphériques et des effets de diffusion multiple, est suffisant pour obtenir un bon accord qualitatif entre l'expérience et la théorie.

Dans le paragraphe suivant, nous développons quelques aspects de la théorie de la diffusion multiple qui est à la base du programme de calcul que nous avons utilisé pour la modélisation de nos profils XPD.

V.1.3.b Quelques notions de la théorie de la diffusion multiple

Nous allons présenter maintenant quelques notions sur la diffusion multiple, essentielles à la compréhension des simulations présentées dans ce manuscrit. Une description détaillée de la théorie de la diffusion multiple qui est à la base du programme de calcul MsSpec utilisé au cours de cette thèse pourra être trouvée dans un article de revue publié par D. Sébilleau et al. en 2006 [29] et dans la thèse de D. Agliz [30]. En fait, il n'existe pas une seule mais plusieurs théories de la diffusion multiple. Certaines privilégient la description en termes de fonctions d'ondes et d'autres abordent le problème sous l'angle de propagateurs également nommés « constantes de structure KKR » en hommage à Kohn, Korringa et Rostocker qui inventèrent la méthode "KKR" vers la fin des années 1940 [31,32]. Celle que nous allons décrire ici est celle qui formule le problème en termes d'opérateur de chemin. La description de la diffusion multiple par des fonctions d'ondes est généralement plus lourde que l'utilisation des propagateurs ou d'opérateur de chemins. La fonction d'onde totale associée à l'état final s'écrira dans le cas de la diffusion multiple à l'ordre 4 comme suit :

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = & \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \sum_j \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) + \sum_j \sum_k \psi_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{k}) \\ & + \sum_j \sum_k \sum_l \psi_{jkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{r}_l \rightarrow \mathbf{k}) \\ & + \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m \psi_{jklm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{r}_l \rightarrow \mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{k}) + \dots\end{aligned}\tag{V.10}$$

Où les combinaisons des indices j, k, l et m sont seulement limitées à celles qui ne mènent pas à des diffusions consécutives par le même diffuseur.

La caractéristique de la méthode "KKR" est l'utilisation de la théorie de la diffusion multiple pour la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique et pour la détermination des structures de bandes. Dans un premier temps, les propriétés de diffusion de chaque centre diffuseur (atome) sont décrites par une matrice de diffusion T ou de façon équivalente par les

déphasages δ_i . Ces quantités atomiques sont à déterminer pour tous les atomes inéquivalents du système et ne nécessitent que des calculs très légers d'un point de vue numérique. Ensuite, on détermine les processus de diffusion par tous les atomes de la maille en exigeant que l'onde incidente au niveau de chaque atome soit la somme de toutes les ondes diffusées par les autres centres diffuseurs. De cette manière, on effectue une séparation du problème en une partie purement structurale et une partie purement atomique.

Le problème à résoudre dans la partie structurale est celui de la propagation libre d'un électron entre toutes les paires de sites possibles. La solution est donnée par les constantes de structure "KKR" ou "propagateurs libres" $G_{iL,jL'}$. Ces propagateurs représentent l'amplitude de probabilité de transition d'un électron libre entre deux sites atomiques R_i et R_j . Les indices $L = lm$ et $L' = l'm'$ désignent les nombres quantiques de l'onde sphérique de l'électron centrée sur R_i et R_j , respectivement. Comme il s'agit de propriétés d'un électron libre, on connaît les expressions analytiques des $G_{iL,jL'}$. Une fois que les matrices T de tous les atomes et les propagateurs $G_{iL,jL'}$ entre toutes les paires d'atomes (i, j) sont connus, on peut calculer l'opérateur de chemin τ (« *scattering path operator* »). L'élément $\tau_{iL,jL'}$ donne l'amplitude de probabilité qu'un électron se propage entre l'état de base de symétrie L centré sur R_i et l'état de base L' en R_j . Le calcul exact de $\tau_{iL,jL'}$ tient compte de la diffusion par tous les atomes du système, et de tous les ordres de diffusion allant de zéro à l'infini. Ensuite, à partir de τ il est facile de calculer la fonction d'onde et la section efficace de la diffraction de photoélectron.

Dans la méthode de la diffusion multiple, le calcul de τ est de loin la partie la plus lourde numériquement. Pour calculer l'opérateur de chemin, on utilise le plus souvent une des deux méthodes suivantes:

- Une méthode dite « complète », calculant l'inversion de la matrice définissant la diffusion multiple. Par ce calcul, tous les diffuseurs (jusqu'à l'infini) sont pris en compte. On montre que τ est donné par l'inverse de la matrice M suivante :

$$\tau = M^{-1} \text{ avec, } M_{iL,jL'} = [T_i^{-1}]_{LL'}\delta_{ij} - G_{iL,jL'} \quad (\text{V.11})$$

Où T_i^{-1} est la matrice inverse de la matrice T de l'atome i et δ_{ij} est l'indice de Kronecker.

Cette première méthode nécessite d'autant plus de mémoire que l'énergie cinétique des électrons et la taille de l'amas considéré constitué de N sites atomiques

augmentent. Par contre, pour les faibles énergies cinétiques, l'inversion de la matrice M (V.11) est la méthode la mieux contrôlée.

- Une méthode itérative, utilisant un développement en série de la diffusion multiple. Ce développement est possible seulement si la convergence existe et est atteinte rapidement (termes aux ordres supérieurs pouvant être ainsi négligés) ; on développe τ en puissance de $G_{iL,jL'}T_{jL'}$:

$$\begin{aligned} \tau_{iL,jL'} = & T_{iL}\delta_{ij} + T_{iL}G_{iL,jL'}T_{jL'} + T_{iL}\sum_k G_{iL,kL''}T_{kL''}G_{kL'',jL'}T_{jL'} \\ & + T_{iL}\sum_{kl} G_{iL,kL''}T_{kL''}G_{kL'',lL'''}T_{lL'''}G_{lL''',jL'}T_{jL'} + \dots \end{aligned} \quad (V.12)$$

Le premier terme correspond à la diffusion simple, le second à la diffusion double, le troisième à la diffusion triple, et ainsi de suite. Cette méthode est mieux adaptée pour les énergies cinétiques élevées que l'inversion de la matrice M . Notons que, vue la grande énergie cinétique des éléments constituant le LaAlO_3 , toutes les courbes de simulation XPD présentées dans ce manuscrit sont obtenues par la méthode de développement en série.

Dans un cristal défini par un amas constitué de N atomes, la propagation du photoélectron le long d'un chemin depuis l'atome émetteur 0 jusqu'au dernier atome j est décrite comme une succession de propagations libres entre deux sites (terme propagateur) et de diffusions élastiques par les sites atomiques (matrices de transition). Ces deux termes se combinent en matrice de diffusion multiple, qui décrit la propagation des photoélectrons dans le cristal, en présence d'un potentiel. On l'exprime en général dans la base orthonormée d'ondes sphériques. La taille de cette matrice dépend de la valeur maximale du moment orbital l_{\max} autorisée par ces ondes sphériques (définissant les niveaux électroniques) et du nombre d'atomes N constituant l'amas. Les dimensions de la matrice sont :

$$N(l_{\max} + 1)^2 \times N(l_{\max} + 1)^2 \quad (V.13)$$

Ainsi, plus le nombre de niveaux électroniques à considérer l_{\max} est grand (nécessaire pour des énergies cinétiques de photoélectrons importantes) ou plus le nombre N d'atomes constituant l'amas est grand, plus la taille de la matrice est importante.

V.1.3.c Simulation des profils XPD en théorie de la diffusion multiple

Pour une interprétation détaillée et complète des spectres de diffraction de photoélectrons, il est nécessaire de réaliser des calculs théoriques des intensités en fonction de l'angle d'émission et de les comparer avec les spectres expérimentaux. Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre III, des calculs en diffusion simple, plus rapides, peuvent être utiles en première approche car ils permettent déjà d'avoir une information qualitative sur le système étudié. Cependant, une interprétation quantitative des différentes structures XPD nécessite une modélisation en diffusion multiple, notamment pour les éléments légers, beaucoup plus 'gourmande' en temps de calcul.

V.2 Le code MsSpec

Le programme MsSpec, développé par Didier Sébilleau (IPR, Département Matériaux-Nanosciences, Rennes I) et différents collaborateurs, permet de calculer la section efficace de différentes spectroscopies électroniques, telles que la diffraction de photoélectrons (XPD), la diffraction d'électron Auger (AED), l'absorption des rayons X (XAS), la diffraction d'électrons lents (LEED), et la spectroscopie de coïncidence de photoélectrons-électrons Auger (APECS).

V.2.1 Vue d'ensemble de la structure du logiciel

Le logiciel MsSpec est composé de 8 principaux répertoires comme le montre la figure V.6 : *calc*, *conf*, *GUI-bin*, *guide*, *micro-GUI*, *script*, *split* et *workspace*.

Le répertoire *micro-GUI* contient l'interface graphique (μ -GUI) d'utilisateur, tandis que *conf* est le dépositaire de tous les fichiers de configuration nécessaires pour exécuter ce *GUI*. Comme son nom l'indique *guide* est l'endroit du guide de l'utilisateur et tous les fichiers ou les figures apparentés. Le répertoire *split* contient tous les sous-programmes Fortran du logiciel MsSpec, ainsi que tous les fichiers nécessaires pour exécuter les différents codes (fichiers de données d'entrée, les fichiers de dimensionnements, fichiers d'exemples, des scripts d'exécution, les fichiers d'aide, ...). Lors de l'exécution de l'interface graphique (*GUI*), l'espace de travail (*workspace*) est le répertoire où tous les calculs seront effectués. Il est donc la zone de travail de l'utilisateur. Enfin, *calc* est la zone de calcul dans le cas de mode *non-GUI* ou en mode μ -*GUI*, ce dernier étant construit à partir de *micro-GUI*.

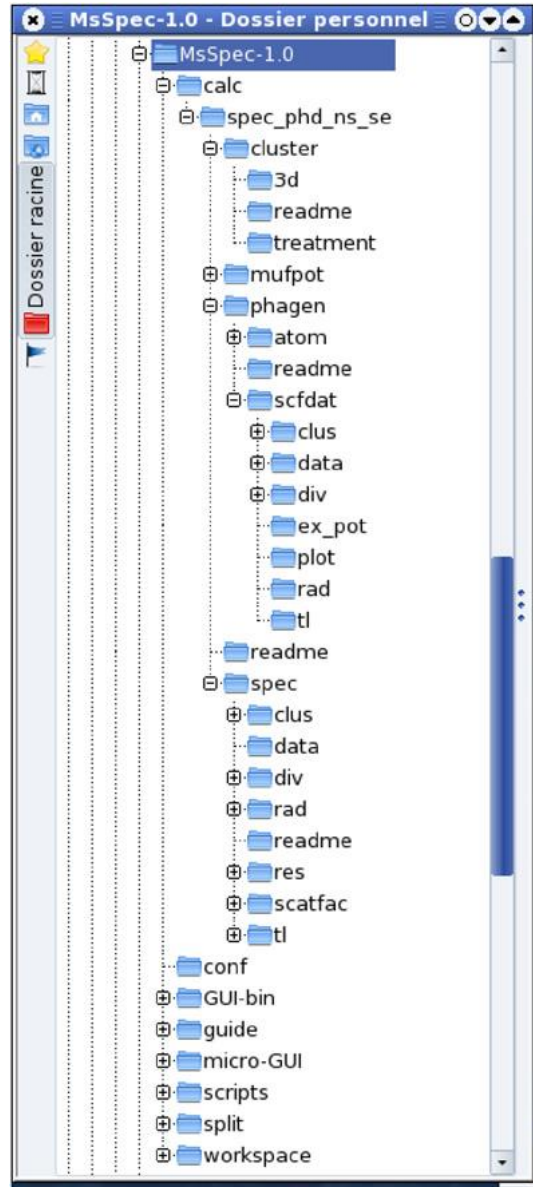


Figure V. 6 : Structure du répertoire du programme MsSpec-1.1.

V.2.2 Description des composants de logiciel

Le logiciel MsSpec-1.1 est composé de trois principaux codes : « *cluster_gen.f* », « *phagen_scf.f* » et « *spec.f* », traitant respectivement de la génération d'amas (cluster), du calcul des potentiels (déphasages) et du calcul de la section efficace. L'organigramme correspondant à l'utilisation de ces trois codes est représenté dans la figure V.7.

Nous allons présenter ces codes individuellement. Plus de détails, peuvent être trouvés dans la référence [3] et dans le manuel d'utilisation disponible sur le site web <http://www.ipr.univ-rennes1.fr/EN/MsSpec>.

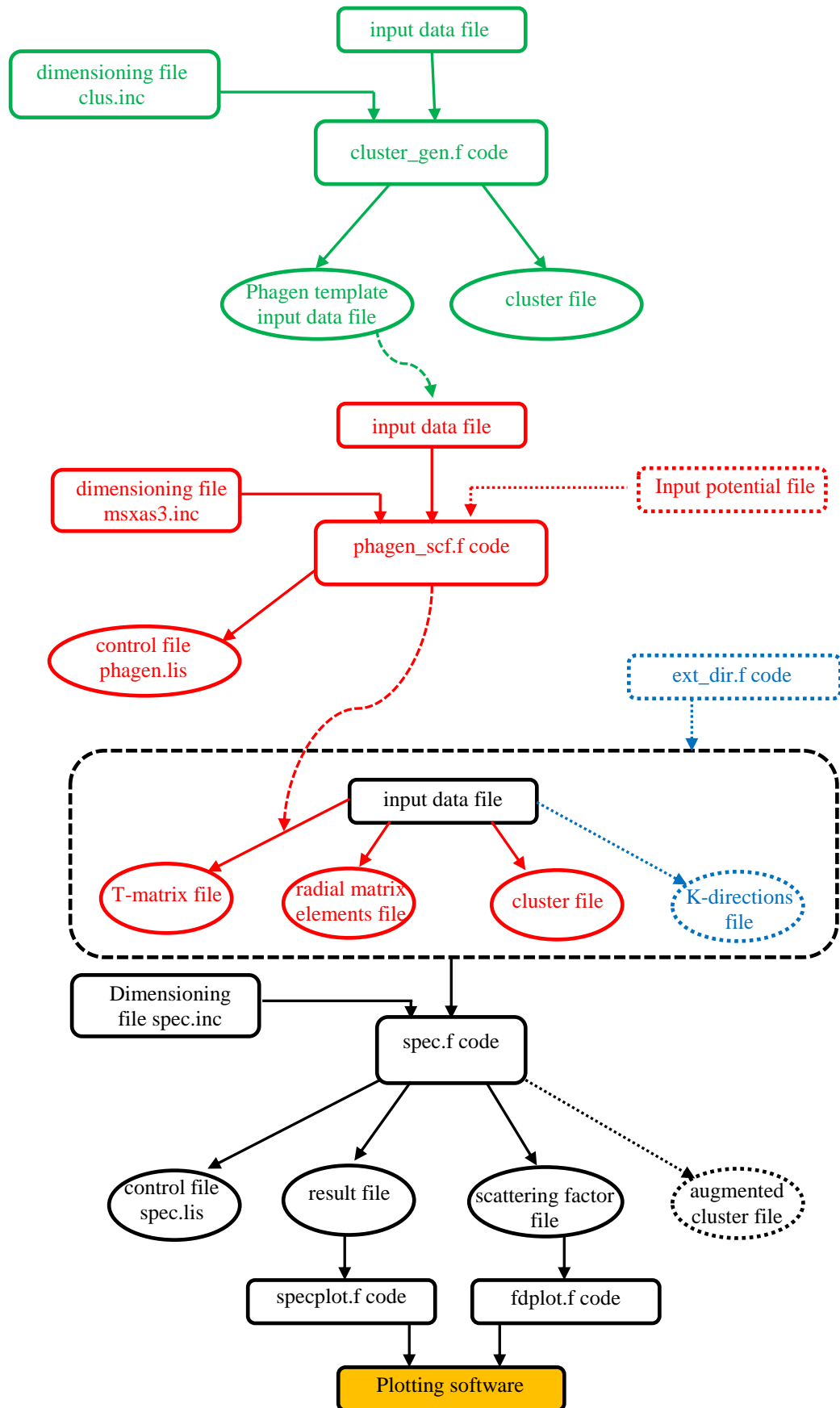


Figure V. 7 : Organigramme du programme MsSpec.

V.2.2.a Le code cluster_gen.f

Le code Fortran « *cluster_gen.f* » permet la construction du cluster qui sera par la suite utilisé pour effectuer les différents calculs du programme MsSpec.

Une fois qu'il a été compilé, il fonctionne de manière interactive, et la plupart des informations dont il a besoin sont transmises à travers un fichier de données d'entrée nommé par défaut « *cluster.dat* », et localisé dans le répertoire « *calc/spec_phd_ns_se/cluster* ». Un fichier de dimensionnement nommé *clus.inc* permet de définir les dimensions des tableaux. Notons ainsi qu'un script appelé « *proc_clus* » est également prévu pour automatiser l'exécution de ce code. Toute anomalie détectée lors de la compilation est imprimée dans le fichier de contrôle nommé « *cluster.lis* ».

Les paramètres relatifs au cluster sont introduits dans le fichier 'cluster.dat' (figure V.8). Ce dernier contient trois sections :

```

240115.dat x
*****
*                                GENERATION OF AN LaAlO3(001) CLUSTER                                *
*****
*-----*
*                                UNRELAXED CRYSTALLINE STRUCTURE                                *
*-----*
*  CUB      P      5      0      CRIST,CENTR,NAT,I_MOL      *
*  3.7896   1.000   1.500   -1   A,BSURA,CSURA,IZ      *
*  90.00    90.00   90.00      ALPHAD,BETAD,GAMMAD      *
*  0         0       0       1   H,K,I,L      *
*  0.000000 0.000000 0.000000 La 57 ATBAS(X,Y,Z),TYPE,NZ      *
*  0.500000 0.500000 0.500000 Al 13 ATBAS(X,Y,Z),TYPE,NZ      *
*  0.500000 0.500000 0.000000 0 8  ATBAS(X,Y,Z),TYPE,NZ      *
*  0.500000 0.000000 0.500000 0 8  ATBAS(X,Y,Z),TYPE,NZ      *
*  0.000000 0.500000 0.500000 0 8  ATBAS(X,Y,Z),TYPE,NZ      *
*  1.000000 0.000000 0.000000      VECBAS(X,Y,Z)      *
*  0.000000 1.000000 0.000000      *
*  0.000000 0.000000 1.000000      *
*-----*
*                                MOLECULAR FILE (IF I_MOL = 1)                                *
*-----*
*  molecules/C60.xyz      NAME OF XYZ FILE      *
*-----*
*                                CHANGES TO THE ABOVE STRUCTURE                                *
*-----*
*  0      1      1      1      IADS,ITEST,IPRINT,IESURF      *
*  0      0      0.0   -5.0   IREL,NREL,PCREL(NREL)      *
*  0      0      0.000  ANG    IBUCK,IATBUCK,ZBUCK,UNIT      *
*  8      3.25   28.00  -5.00 NIV,COUPUR,OMEGA1,OMEGA2      *
*  0      *      *      *      I_ES      *
*-----*
*                                POSITION OF THE ADSORBATES                                *
*-----*
*  2      2      3      0      NATA,NADS1,NADS2,NADS3      *
*  *      47      51      *      NZA(NATA)      *
*  *      Ag      Sb      *      TYPEA(NATA)      *
*  0      0.0     0.0     0.00  NRELA,PCRELA(NRELA)      *
*  0.000000 -0.408205 0.577350 X,Y,Z      *
*  0.707106 -0.408205 0.577350      *
*  1.412135 -0.408205 0.577350      *
*  2.121320 -0.408205 0.577350      *
*  -0.707106 -0.408205 0.577350      *
*****

```

Figure V. 8 : Exemple de fichier d'entrée du code 'cluster_gen.f'.

- la structure cristalline : Introduction de paramètres caractérisant l'élément à simuler (la structure cristalline, le paramètre de maille, les positions des atomes dans la maille élémentaire, le numéro atomique, ...).
- Les modifications apportées sur la structure : Introduction des reconstructions de surfaces éventuelles, changement de la taille de l'amas ...
- Position de l'adsorbat : Présence ou non d'adsorbats à la surface du cristal en précisant leur position, ainsi que leur composition chimique...

V.2.2.b Le code *phagen_scf.f*

Le code « *phagen_scf.f* » est le cœur du logiciel MsSpec. Il construit tout d'abord, un potentiel de symétrie sphérique (potentiel muffin-tin) correspondant au fichier d'entrée provenant du « *cluster_gen.f* » (figure V.7), et résout l'équation de Schrödinger à l'intérieur de chaque sphère muffin-tin. Ainsi, le code « *phagen_scf.f* » calcule les éléments de la matrice de diffusion T, les éléments radiaux de la matrice qui décrivent la façon dont l'électron a été excité. Il fournit également au code « *spec.f* » un cluster réorganisé en termes de symétrie. Notons que le potentiel généré par « *phagen_scf.f* » est très basique car il consiste simplement en une superposition de potentiels atomiques auquel un potentiel d'échange et de corrélation, choisi par l'utilisateur, est ajouté. Il n'est en aucun cas self-consistent et est indépendant de l'énergie.

La figure V.9 montre le fichier d'entrée nommé par défaut 'data3.ms' du code *phagen_scf.f*. Dans ce fichier, on doit choisir le niveau de cœur à analyser en précisant son énergie de liaison ainsi que l'énergie cinétique. Pour réaliser un calcul complet, il faut générer pour chaque atome émetteur un fichier de type '*.ms'.

```

*24011501.ms x
&job
calctype='xpd',
cip=7.7394,
emin=101.531,
emax=101.531,
delta=0.3,
ovlpfac=0.0,
potgen='in',
potype='hedin',
relc='nr',
norman='stdcrm',
lmax_mode=2,
lmaxt=50,
edge='n4',
edge1='m4',
edge2='m4',
l2h=4,
coor='angs',
gamma=0.03,
charelx='ex',
ionzst='neutral'
&end
c Mg0 L2-edge Complex Hedin-Lundqvist potential
Computes the T-matrix and radial matrix elements

La 57 0.000000 0.000000 0.000000 0.0000
La 57 0.000000 0.000000 -3.789600 0.0000
La 57 0.000000 0.000000 -7.579200 0.0000
La 57 0.000000 0.000000 -11.368799 0.0000
La 57 0.000000 3.789600 0.000000 0.0000
Al 13 1.894800 1.894800 -1.894800 0.0000
Al 13 1.894800 1.894800 -5.684400 0.0000
Al 13 1.894800 1.894800 -9.474000 0.0000
Al 13 1.894800 5.684400 -1.894800 0.0000
Al 13 1.894800 5.684400 -5.684400 0.0000
O 8 1.894800 1.894800 0.000000 0.0000
O 8 1.894800 1.894800 -3.789600 0.0000
O 8 1.894800 1.894800 -7.579200 0.0000
O 8 1.894800 1.894800 -11.368799 0.0000

-1 -1 0. 0. 0. 0.
57 0.00
13 0.00
8 0.00
-1

```

Figure V. 9 : Exemple de fichier d'entrée du code phagen_scf.f.

V.2.2.c Le code spec.f

Le code « *spec.f* » calcule la section efficace et donc l'intensité des photoélectrons. Notons que les paramètres contrôlant le calcul et les différentes approximations utilisées sont introduits dans le fichier d'entrée 'spec.dat', localisé par défaut dans le répertoire *calc/spec_phd_ns_se/spec/data/spec.dat*.

Ce fichier se divise en 6 parties (figure V.10) :

Structure cristalline :

Introduction des paramètres du cristal (type de réseau de Bravais, paramètre de maille élémentaire, nombre d'atomes prototypique, plan (hkl), ...). Toutefois, lorsque les éléments

de la matrice T ont été calculés par phagen, seuls le nombre d'atomes prototypiques et le paramètre de maille doivent être renseignés.

Type de calcul :

Choix de la spectroscopie à utiliser parmi les 6 proposées par la version 1.1 du code Ms-Spec : PHD (Photoelectron diffraction), AED (Auger Electron Diffraction), XAS (X-ray Absorption), LED (Low-energy Electron Diffraction), ACS (Auger Photoelectron coincidence spectroscopy) et EIG (Eigenvalue Calculation for Spectral Radius).

Paramètres expérimentaux de l'XPD :

La première ligne contient l'état initial et l'état final de niveau de cœur. La seconde ligne est relative au choix du paramètre angulaire ou de l'énergie qui seront modifiés pour obtenir les modulations XPD. Dans les autres lignes on doit indiquer d'autres paramètres expérimentaux tels que : la position de la source d'excitation par rapport à l'analyseur, le pas de mesure, l'ouverture de l'analyseur ...

Paramètres de calcul :

Introduction de paramètres tels que :

- les différentes approximations de la théorie de diffusion multiple ;
- l'ordre de troncature du développement de Rehr et Albers ;
- le nombre de diffusion ;
- les filtres de chemins ;
- La température de Debye par le calcul interne des déplacements carrés moyens utilisés dans le facteur de Debye-Waller.

Fichiers d'entrée :

Contient les 3 fichiers provenant de phagen : 'clus.dat', 'rad.dat' et 'tl.dat'.

Fichiers de sortie :

Le fichier 'spec.lis' est un fichier de contrôle. Il contient toutes informations sur les différentes étapes du calcul du code *spec.f*. Le fichier 'res.dat' contient le résultat: l'intensité des photoélectrons et l'angle polaire correspondant.

```

*****
* PHOTOELECTRON DIFFRACTION OF LAO(001)
*****
* CRYSTAL STRUCTURE :
*****
* CUB      P      0      71      CRIST,CENTR,IBAS,NAT
* 3.7896   1.000   1.000   ATU      A,BSTRA,CSURA,UNIT
* 90.00    90.00   90.00   ALPHAD,BETAD,GAMMAD
* 0         0         0         H,K,I,L
* 8         1.40     0         1      NIV,COUPUR,ITEST,IESURF
* 0.000000 0.000000 0.000000 La 57  ATBAS,CHEM(NAT),NZAT(NAT)
* 0.500000 0.500000 0.500000 AL 13  ATBAS,CHEM(NAT),NZAT(NAT)
* 0.500000 0.500000 0.000000 0 8   ATBAS,CHEM(NAT),NZAT(NAT)
* 0.500000 0.000000 0.500000 0 8   ATBAS,CHEM(NAT),NZAT(NAT)
* 0.000000 0.500000 0.500000 0 8   ATBAS,CHEM(NAT),NZAT(NAT)
* 1.000000 0.000000 0.000000      VECBAS
* 0.000000 1.000000 0.000000
* 0.000000 0.000000 1.000000
* 0         0         0.0      IREL,NREL,PCREL(NREL)
* 28.00    0.00    1         OMEGA1,OMEGA2,IADS
*****
* TYPE OF CALCULATION :
*****
* PHD      0      0      1      SPECTRO,ISPIN,IDICHR,IPOLE
* 0         0         0         I_AMP
*****
* PHD EXPERIMENTAL PARAMETERS :
*****
* 4d      3/2      1      0      LI,S-O,INITL,I_SO
* 0         1         0         0      IPHI,ITHETA,IE,IFTHET
* 1         121      1         1      NPHI,NTHTA,NE,NFTHET
* 0.00     -40.00   1370.00   0.500  PHIO,THETA0,E0,R0
* 360.00    80.00   1370.00   -1.000  PHI1,THETA1,E1,R1
* -54.70    0.00    1486.60      THLUM,PHILUM,ELUM
* 1         2         2.00     0      IMOD,IMOY,ACCEPT,ICHKDIR
*****
* LEED EXPERIMENTAL PARAMETERS :
*****
* -1        0         0         0      IPHI,ITHETA,IE,IFTHET
* 1         87        1         1      NPHI,NTHTA,NE,NFTHET
* 0.00      0.00     184.00   0.500  PHIO,THETA0,E0,R0
* 360.00    86.00   250.00   -1.000  PHI1,THETA1,E1,R1
* -55.00    0.00      TH_INI,PHI_INI
* 1         0         1.00     0      IMOD,IMOY,ACCEPT,ICHKDIR
*****
* EXAFS EXPERIMENTAL PARAMETERS :
*****
* L1      1         -55.00   0.00   EDGE,INITL,THLUM,PHILUM
* 1      200.00    600.0    1486.70  NE,EK_INI,EK_FIN,EPH_INI
*****
* AED EXPERIMENTAL PARAMETERS :
*****
* L2      M2      M2      EDGE_C,EDGE_I,EDGE_A
* 1      1D2      0         0      I_MULT,MULT
* 0         1         0         0      IPHI,ITHETA,IFTHET,I_INT
* 1         1         1         1      NPHI,NTHTA,NFTHET
* 0.00     45.00   0.500      PHIO,THETA0,R0
* 0.00     70.00   -1.000      PHI1,THETA1,R1
* 1         0         1.00     0      IMOD,IMOY,ACCEPT,ICHKDIR
*****
* EIGENVALUE CALCULATION PARAMETERS :
*****
* 1      10.00    200.0    3         NE,EK_INI,EK_FIN,I_DAMP
* 0         0         0         0      I_SPECTRUM(NE)
*****
* CALCULATION PARAMETERS :
*****
* 2         5         1         0      NO,NDIF,ISPHER,I_GR
* 0         1         7         0      ISFLIP,IR_DIA,ITRTL,I_TEST
* 1         1         0         0      NEMET,IEMET(NEMET)
* 0         1      100      10.00   ISOM,NONVOL,NPATH,VINT
* 0         1         0         0      IFWD,NTHOUT,I_NO,I_RA
* .. 2      30.00     0      30.00   N_RA,THFWD,IBWD,THBWD(NAT)
* 0         2         0.0100  2      IPW,NCUT,PTINT,IPP
* 0         2.10     LPU      ILENGTH,RLENGTH,UNLENGTH
* 1         1         1         2      IDWSPH,ISPEED,IATT,IPRINT
* 1      670.00   293.00   1.20     IDCM,TD,T_RSJ
* 2         15.00      ILPM,XLPM0
* .. 0.01000 0.01000 0.01000 0.00500 UJ2(NAT)
*****
* INPUT FILES (PHD, EXAFS, LEED, AED, APECS) :
*****
* NAME      UNIT      TYPE
* data/171214.dat      5      DATA FILE
* tl/18121410.dat      1      PHASE SHIFTS/TL FILE
* rad/18121410.dat      3      RADIAL MATRIX ELTS FILE
* clus/18121410.clu     4      CLUSTER FILE
* div/testa.pos        2      ADSORBATE FILE
* div/dlr_test.dat     11     K DIRECTIONS FILE
*****
* ADDITIONAL INPUT FILES (APECS) :
* (AUGER ELECTRON)
*****
* NAME      UNIT      TYPE
* tl/tl_test2.dat      12     PHASE SHIFTS/TL FILE
* rad/rad_test2.dat    13     RADIAL MATRIX ELTS FILE
* div/dlr_test2.dat    14     K DIRECTIONS FILE
*****
* OUTPUT FILES :
*****
* NAME      UNIT      TYPE
* 19121401.lis         6      CONTROL FILE
* res/12011401.dat      9      RESULT FILE
* scatfac/16011301.dat  8      SCATTERING FACTOR FILE
* clus/new_clus.clu     10     AUGMENTED CLUSTER FILE
*****
* END OF THE DATA FILE
*****
    
```

Figure V. 10 : Exemple de fichier d'entrée du code 'spec.f'.

V.3 Résultats

V.3.1 Choix de la méthode de calcul

Comme il a été signalé dans le paragraphe V.3.1, rappelant les notions de base de la théorie de la diffusion multiple, la taille de la matrice de diffusion dans la base des ondes sphériques est gouvernée par la valeur maximale du moment orbital l_{max} (équation V.13). Par ailleurs, la valeur de l_{max} dépend à la fois de l'énergie cinétique des photoélectrons et de la taille de l'atome diffuseur conformément à la relation suivante [33]:

$$kr_{at} \sim \sqrt{l_{max}(l_{max} + 1)} \quad (V.14)$$

Où k est le nombre d'onde du photoélectron et r_{at} est le rayon de potentiel muffin-tin de l'atome diffuseur.

Dans le cas du substrat $LaAlO_3$, où les énergies cinétiques des photoélectrons issus des niveaux de cœurs $O1s$, $Al2p$ et $La4d$ sont respectivement : 955.3 eV, 1412 eV et 1292 eV, les valeurs de l_{max} sont respectivement égales à : 15, 22 et 35. Ce qui correspond, pour un amas de 100 atomes, à une dimension de la matrice de diffusion multiple égale à $6,55.10^8$, $2,80.10^9$ et $1,68.10^{10}$ respectivement. L'ordre de grandeur de ces dernières valeurs rend impossible l'utilisation de la méthode de l'inversion de la matrice de diffusion. Nous avons donc opté pour l'utilisation de la méthode de développement en séries, généralement préconisée dans le cas des hautes énergies cinétiques (au-delà de 500 eV).

Cependant, dans le cas de $LaAlO_3$, nous avons eu beaucoup de mal à atteindre la convergence du développement en série. La figure V.11 montre la comparaison de profils XPD entre un diagramme obtenu par expérience (a) et un calcul non convergent pour un amas de 100 atomes (b) et un amas de 1000 atomes (c).

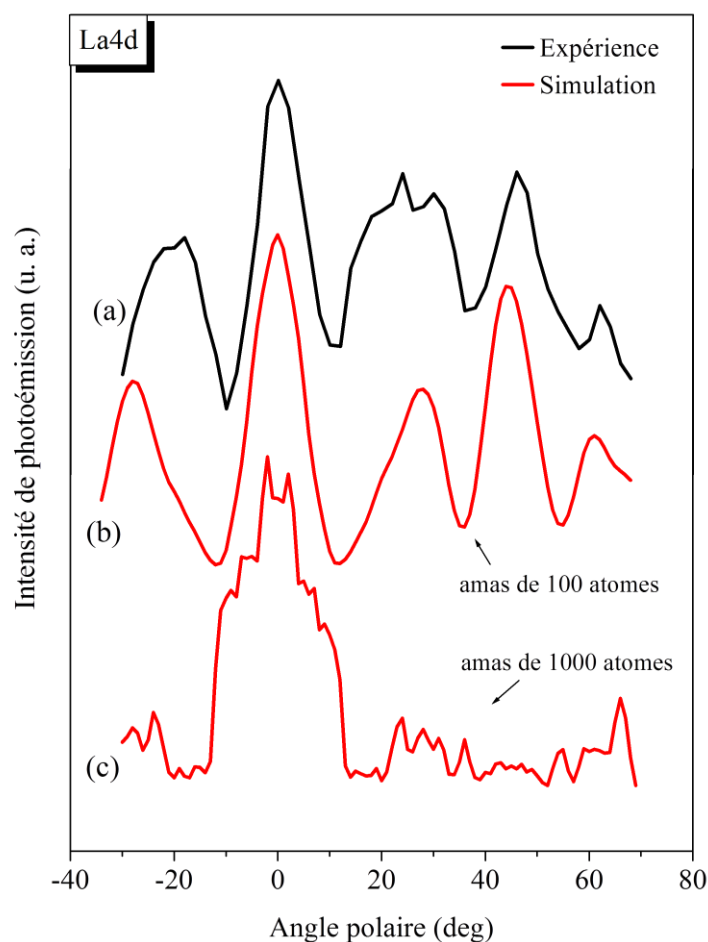


Figure V. 11 : Comparaison des profils XPD du niveau de cœur La4d obtenus expérimentalement (a) et par simulation en diffusion multiple avant convergence (b, c) pour deux amas de taille différente.

Pour un amas de 100 atomes (figure V.12 (a)), on constate que la simulation présente une grande différence avec la courbe obtenue expérimentalement au niveau de la structure large entre 0° et 45° . Alors que, pour un amas de 1000 atomes (figure V.12 (b)), on observe un grand pic aux alentours de 0° et la forme générale du profil ne ressemble pas au résultat obtenu par l'expérience. Notons que le calcul de diffusion multiple a été effectué avec un ordre de diffusion égale 4 pour l'amas de 100 atomes et 6 pour l'amas de 1000 atomes.

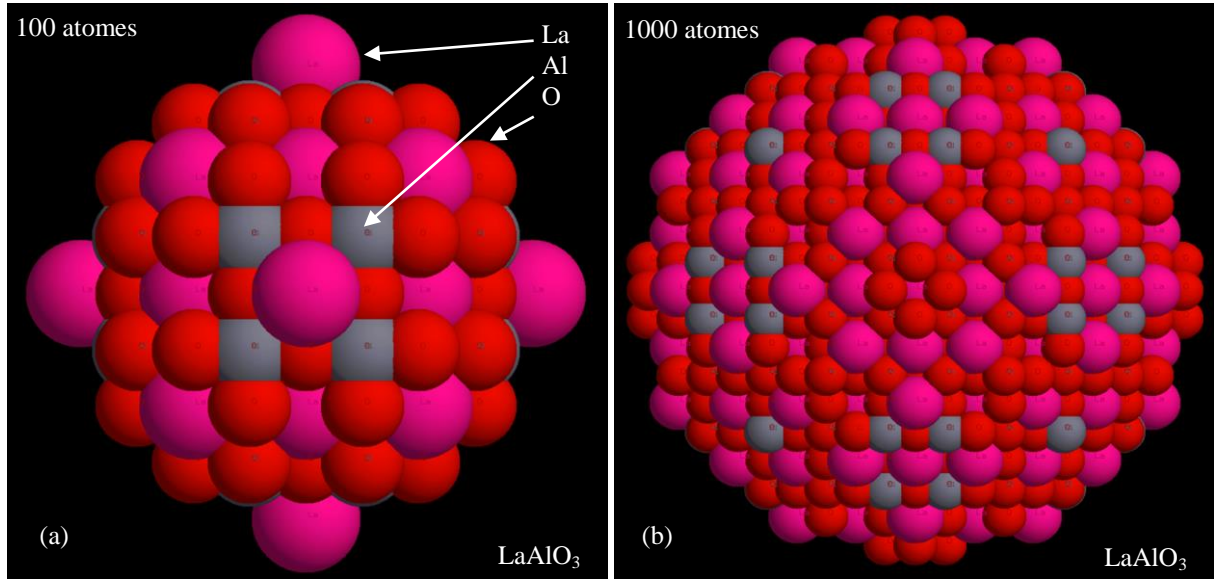


Figure V. 12 : l'amas de 100 et 1000 atomes utilisés pour les tests de simulation XPD.

Pour expliquer cette difficulté à faire converger le calcul, nous avons testé trois hypothèses :

1. L'algorithme utilisé (développement de diffusion multiple en perturbation) converge lentement ou diverge. Le rayon spectral va nous renseigner sur sa vitesse de convergence ou sur sa divergence.
2. Les atténuations dues aux processus inélastiques, modélisées par la partie imaginaire du potentiel d'échange et de corrélation, sont insuffisamment décrites.
3. On néglige trop de chemins de diffusions. Même si leur contribution individuelle est faible, ils peuvent avoir un effet cumulatif important par le biais d'interférences constructives.

Nous avons testé l'effet d'un certain nombre de paramètres sur la section efficace tels que : la taille de l'amas, l'énergie cinétique des photoélectrons, la nature du potentiel et les chemins de diffusion multiple s'écartant de principaux chemins de diffusion vers l'avant.

V.3.2 Etude du rayon spectral

Par définition, le rayon spectral ρ d'une matrice A correspond au plus grand module de ses valeurs propres. Dans le cas présent c'est le rayon spectral de la matrice $G_0 T$ que nous devons calculer, et pour cela il faut vérifier la convergence du développement de $(I - G_0 T)^{-1}$ [34]:

$$\rho(G_0 T) = \max |\lambda_i| \quad (V.15)$$

Où G_0 est l'opérateur de Green.

Le rayon spectral renseigne sur la convergence du développement en série de la diffusion multiple. La matrice de diffusion est dite convergente si $\rho < 1$ et divergente si $\rho \geq 1$ [35]. Plus la valeur du rayon spectral est faible plus la convergence est rapide. Par conséquent, la valeur du rayon spectral témoigne de l'importance du phénomène de diffusion multiple dans le système étudié.

V.3.2.a Effet de la taille de l'amas sur le rayon spectral

Comme le rayon spectral peut être considéré comme une mesure de l'importance de la diffusion multiple dans un système donné, nous nous attendons à ce que sa valeur augmente avec la taille de l'amas. Pour évaluer cette tendance, nous avons calculé le rayon spectral pour un amas de $\text{LaAlO}_3(001)$ ainsi que MgO et Si (pour la comparaison). En raison de contraintes de temps CPU, nous nous sommes limités à des amas de 1000 atomes au maximum.

La figure V.13 montre l'évolution du rayon spectral de la matrice de diffusion en fonction du nombre d'atomes pour 3 amas différents : LaAlO_3 , MgO et Si .

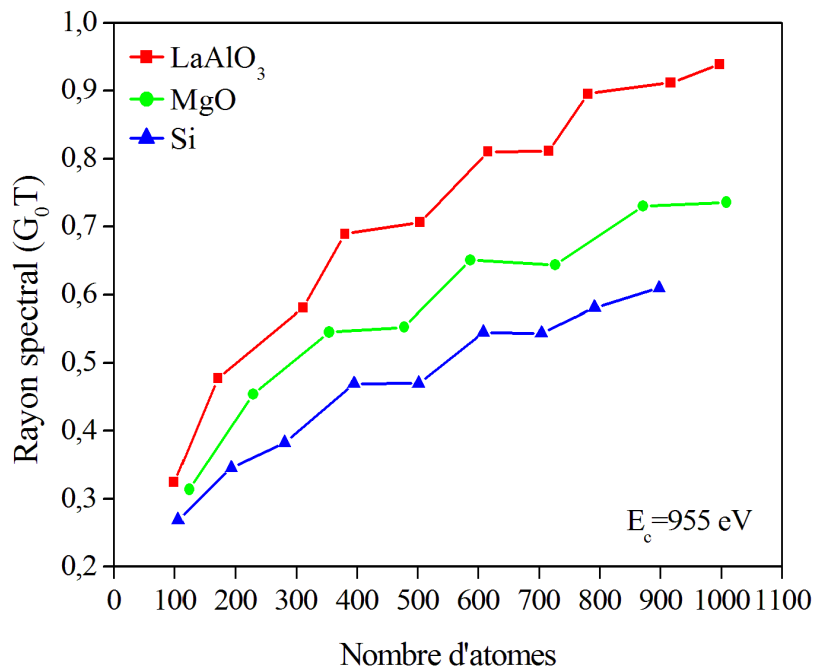


Figure V. 13 : Evolution du rayon spectral de la matrice de diffusion en fonction du nombre d'atomes pour trois amas : LaAlO_3 (courbe en rouge), MgO (courbe en vert) et Si (courbe en bleu).

On constate que quel que soit la taille de l'amas, le rayon spectral dans le cas du LaAlO_3 est supérieur à ceux relevés dans le cas des amas de MgO et de Si . Cela signifie que la

convergence des calculs est beaucoup plus lente pour le LaAlO_3 que pour les deux autres matériaux. En effet, pour atteindre la convergence, il faut augmenter l'ordre de diffusion ce qui entraîne une augmentation du temps de calcul. Pour des amas allant jusqu'à 1000 atomes, le rayon spectral de la matrice de diffusion de LaAlO_3 est toujours inférieur à 1. Ceci montre que le développement en série est toujours convergent. Mais, plus la valeur de ρ est proche de 1 plus la convergence est lente. Si l'on extrapole la courbe au-delà de 1000 atomes, on s'attend à ce que le développement en série de diffusion multiple diverge pour des tailles d'amas supérieures à 1100 atomes, c'est là un effet qui n'avait encore jamais été mis en évidence. Le fait que le LaAlO_3 présente un rayon spectral systématiquement plus élevé que ceux du MgO et du Si est lié au fait que le La possède un très fort pouvoir diffuseur (figure V.14), ce qui renforce donc l'importance de la diffusion multiple. Or, plus la diffusion multiple est importante, plus la convergence est lente.

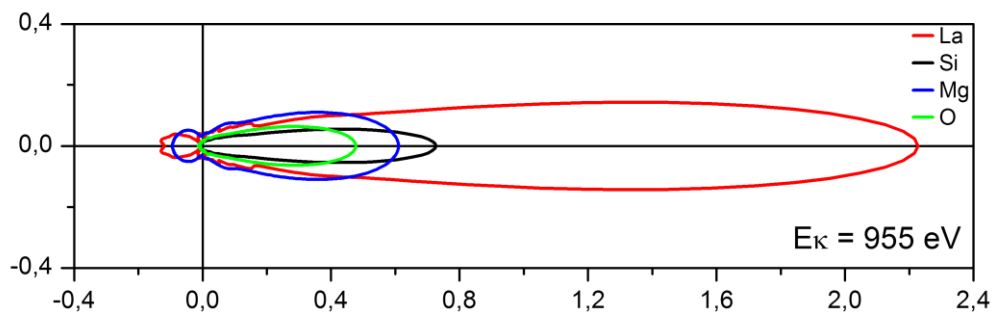


Figure V. 14 : Représentation polaire de l'amplitude du facteur de diffusion pour le Lanthane (courbe rouge), le Silicium (courbe noire), le Magnésium (courbe bleue) et l'Oxygène (courbe verte) à une énergie cinétique de 955 eV.

Dans le cas de notre étude, la simulation des diagrammes XPD des niveaux de cœurs des éléments de substrat LaAlO_3 a été donc réalisée avec une taille d'amas de 400 atomes, ce qui a permis pour un ordre de diffusion allant jusqu'à 6 (en fonction de la position de l'atome émetteur par rapport à la surface), d'atteindre la convergence avec des temps de calcul raisonnables (environ 5 jours pour un calcul non parallèle).

V.3.2.b Effet de l'énergie cinétique sur le rayon spectral

La figure V.15 illustre l'évolution du rayon spectral de la matrice de diffusion en fonction de l'énergie cinétique de photoélectrons dans le cas d'un amas de 99 atomes de LaAlO_3 . Cette figure montre que pour une énergie cinétique inférieure à 100 eV, le rayon spectral est supérieur à 1 ce qui implique que la matrice de diffusion est divergente. Pour des énergies

cinétiques supérieures à 100 eV, le rayon spectral reste toujours inférieur à 1 assurant la convergence de la matrice de diffusion. Etant donné que les énergies des photoélectrons issus des éléments de LaAlO_3 (O1s, Al2p et La4d) sont tous au-delà de 900 eV, la convergence du développement en série est très rapidement atteinte pour un amas de 99 atomes ($\rho \sim 0.3$).

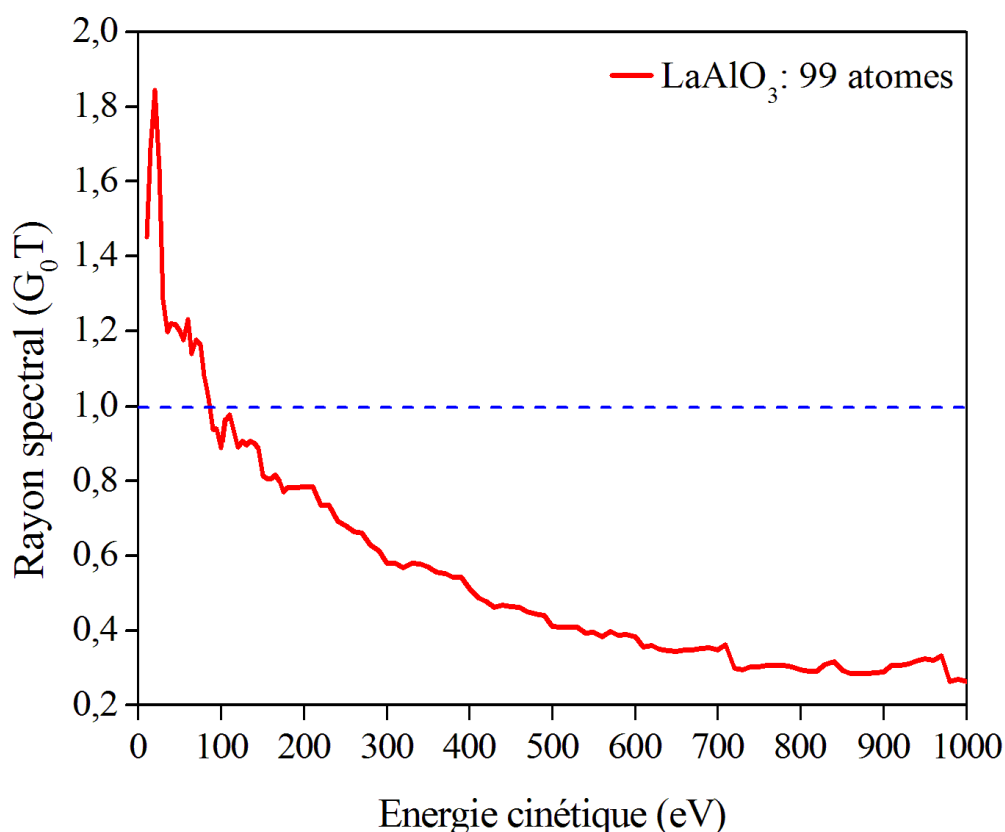


Figure V. 15 : Evolution du rayon spectral de la matrice de diffusion en fonction de l'énergie cinétique de photoélectrons pour un amas de 99 atomes de LaAlO_3 .

V.3.3 Effet de potentiel

Pour décrire l'atténuation inélastique dans le modèle théorique, le code MsSpec propose plusieurs types de potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons testé chacun de ces potentiels pour savoir lequel reproduit au mieux les courbes expérimentales. L'idée est de voir si, en modifiant le potentiel d'échange et corrélation, donc la description des atténuations dues aux pertes inélastiques, il est possible d'améliorer la convergence.

La figure V.16 montre une comparaison du profil XPD expérimental du niveau de cœur La4d avec ceux simulés en utilisant différents types de potentiels d'échange et de corrélation à savoir : le potentiel réel noté « *xalph* » (courbe en bleu), le potentiel réel de Hedin-Lundqvist

noté "*hdrel*" (courbe verte), courbe rouge "*dhrel*" pour le potentiel de Dirac-Hara et courbe noire "*hedin*" pour le potentiel Hedin-Lundqvist complexe.

On constate que le profil simulé avec le potentiel d'échange et de corrélation de Hedin-Lundqvist [36,37] est le plus en accord avec le diagramme XPD expérimental. Ceci montre que ce potentiel d'échange et de corrélation de Hedin-Lundqvist complexe traduit le mieux l'interaction du photoélectron avec l'atome diffuseur. Les autres potentiels d'échanges et corrélations n'atténuent pas assez. Cela signifie qu'ils ne renforceront pas la convergence de la série de diffusion multiple, mais qu'au contraire ils tendront à la rendre plus difficile.

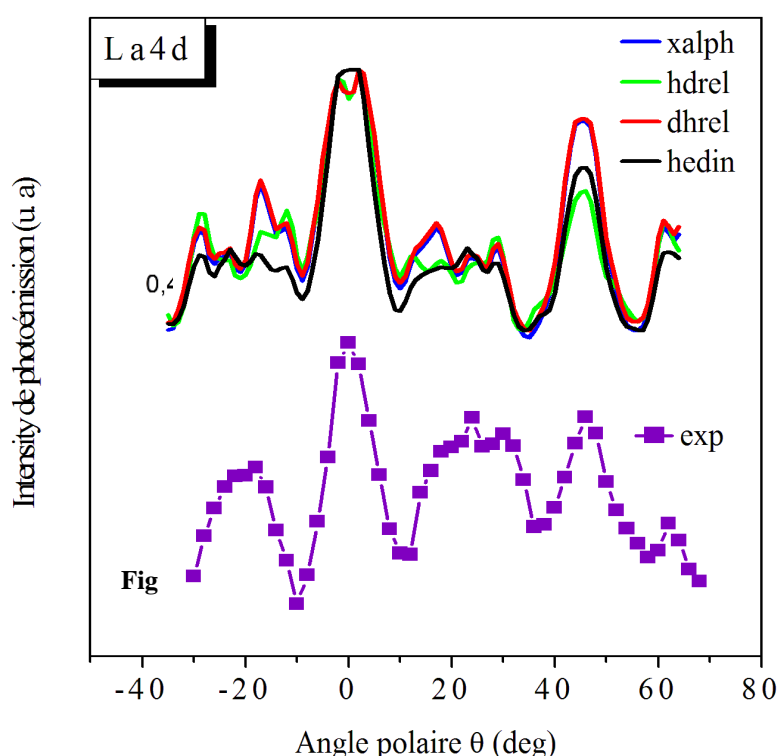


Figure V. 16 : (a) Comparaison des profils XPD simulés du niveau de cœur La4d dans le cas de différents types de potentiels d'échange et de corrélation : potentiel réel "*xalph*" (courbe bleue), potentiel réel de Hedin-Lundqvist "*hdrel*" (courbe verte), potentiel réel de Dirac-Hara "*dhrel*" (courbe rouge) et le potentiel complexe de Hedin-Lundqvist "*hedin*" (courbe noire). (b) profil XPD de niveau La4d obtenue par expérience.

Pour conclure cette partie, le problème de convergence que nous avons rencontré dans le cas du LaAlO_3 ne vient pas de l'effet de l'atténuation inélastique puisque son effet est très faible sur les modulations XPD.

V.3.4 Effet de chemins de faible intensité

Le nombre de chemins à explorer durant le processus de diffusion multiple augmente rapidement en fonction du nombre de diffusion et du nombre d'atomes de l'amas. Il est donné par la relation suivante [38] :

$$N_{\text{paths}} = \sum_{n=0}^{N_{\text{diff}}} (N_{\text{at}} - 1)^n \quad (\text{V.16})$$

Avec : N_{paths} est le nombre de chemins, N_{diff} est l'ordre de diffusion et N_{at} est le nombre d'atomes de l'amas.

Ainsi, par exemple, rien que pour un amas de $N_{\text{at}} - 1 = 99$ atomes et un ordre de diffusion $N_{\text{diff}} = 4$, le nombre de chemins N_{paths} est égale à 97039801 ! D'où l'intérêt d'un filtrage de chemins de telle sorte à réduire la valeur de N_{paths} et par conséquent, le temps de calcul. L'algorithme de filtrage utilisé dans le code MsSpec prend en compte la forme très particulière du facteur de diffusion à haute énergie cinétique pour les différents éléments constituant LaAlO_3 (figure V.17 (b)). En effet, comme la diffusion vers l'avant est prédominante, l'essentiel de la diffusion se fait dans un cône de faible demi-angle noté dans le code MsSpec par THFWD (figure V.17 (a)). On peut donc raisonnablement estimer que tout chemin comportant plusieurs processus de diffusion en dehors de ce cône ne contribuera que peu aux modulations XPD.

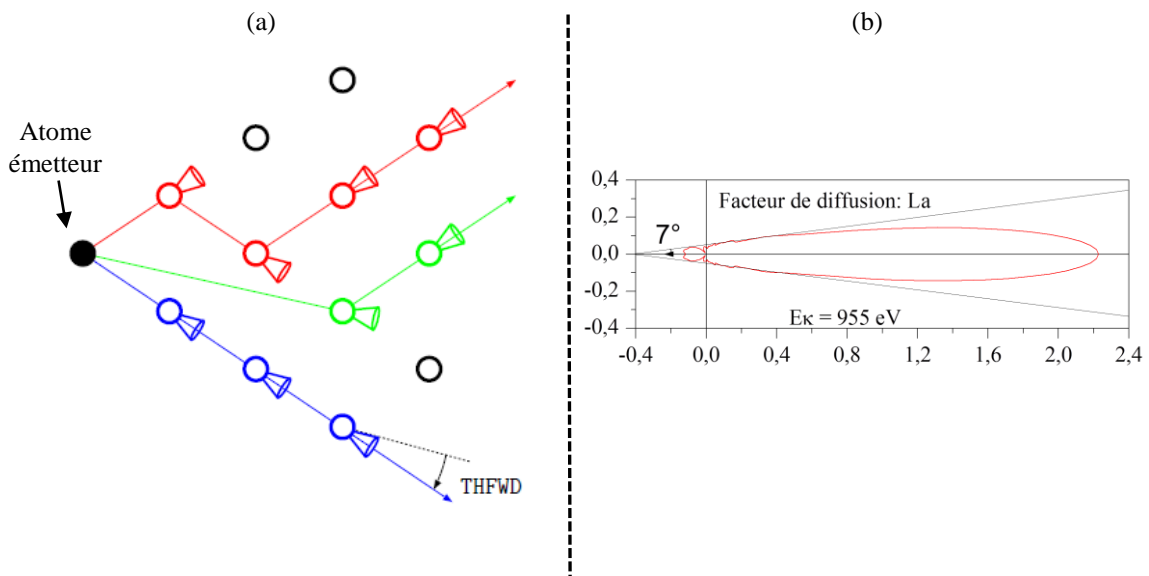


Figure V. 17 : (a) Exemples de filtrage de chemin, (b) Représentation polaire de facteur de diffusion des atomes diffuseur du niveau La4d pour une énergie cinétique égale à 955 eV.

Pour enlever toute ambiguïté sur l'effet des chemins de faibles intensités sur les modulations XPD, nous avons effectué des calculs avec et sans filtre pour vérifier ce point.

La figure V.18 montre une comparaison des spectres XPD simulés du niveau de cœur La4d, pour un seul atome émetteur situé au 5^{ème} plan en dessous de la surface de substrat LaAlO₃, pour différentes ouvertures de cône THFWD (donné en degré) et pour différents ordres de diffusion.

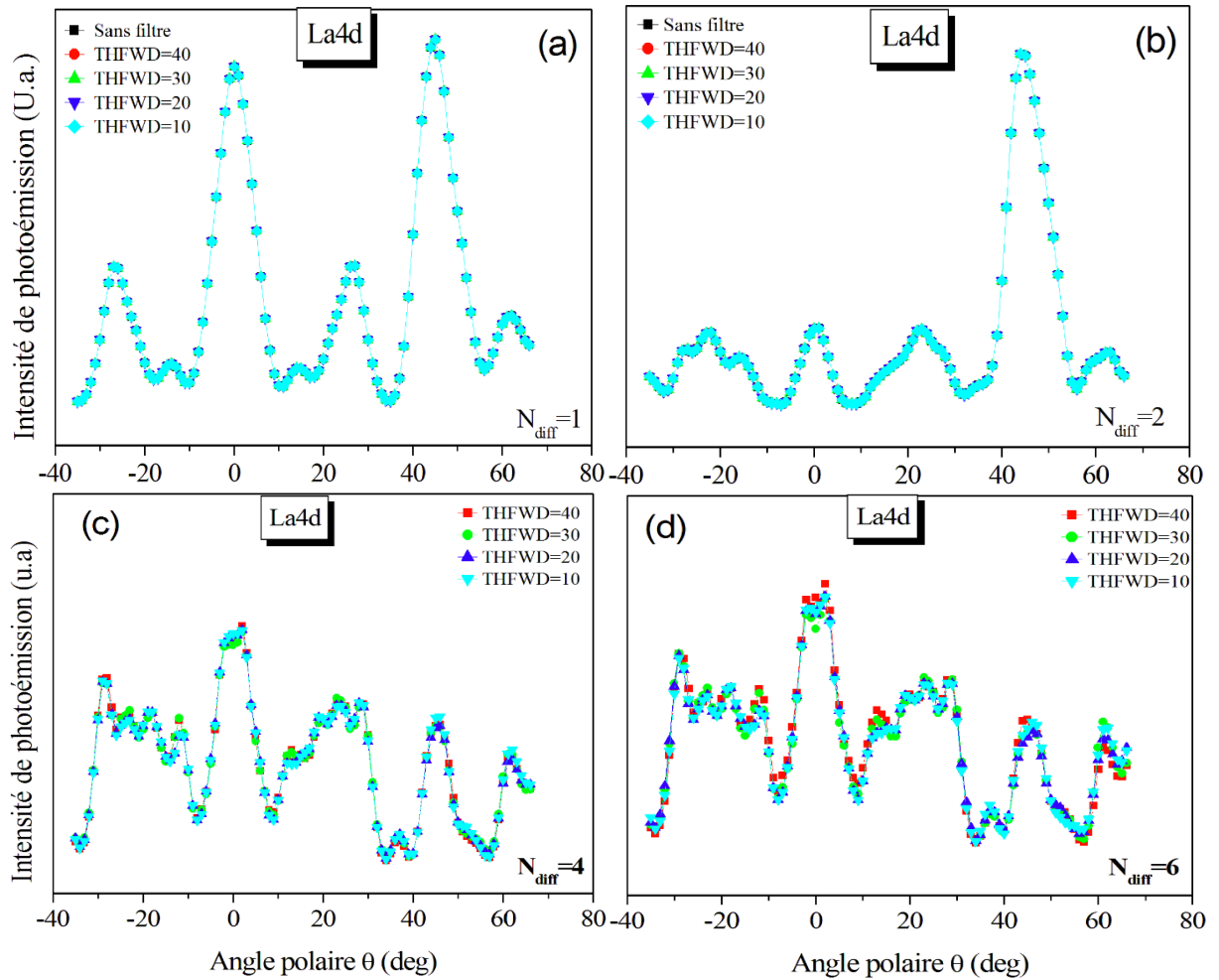


Figure V. 18 : Evolution des profils XPD simulés du niveau de cœur La4d en fonction de l'ouverture angulaire du cône (THFWD) et pour différents ordres de diffusions : (a) ordre de diffusion égal à 1, (b) ordre de diffusion égal à 2, (c) ordre de diffusion égal à 4 et (d) ordre de diffusion égale à 6 pour un amas de LaAlO₃ de 400 atomes.

On constate, que quel que soit l'ordre de diffusion d'une part, avec et sans filtre des chemins d'autre part, les modulations XPD simulées sont pratiquement identiques. De plus un ordre de diffusion $N_{\text{diff}} = 4$ est suffisant pour atteindre la convergence des calculs. En effet, au-delà de

cet ordre, les résultats obtenus diffèrent très peu. Par conséquent, les chemins de diffusion d'ordre supérieur ne contribuent pas de manière significative à la fonction d'onde diffusée et donc aux profils XPD.

En conclusion, on peut donc affirmer que dans le cas de LaAlO_3 où les énergies cinétiques des photoélectrons étudiés est de l'ordre du keV le filtrage des chemins n'affecte pratiquement pas les résultats des calculs de l'onde diffusée. Il ne peut donc pas expliquer les difficultés de convergence.

Conclusion

Après avoir présenté les grandes lignes de la théorie de la diffusion ainsi que les différentes composantes du code MsSpec mis au point par Didier Sébilleau, nous avons réalisé un certain nombre de tests et d'approximations afin d'optimiser la convergence des calculs XPD. En effet la difficulté de convergence dans le cas du LaAlO_3 vient du fort pouvoir diffusant de La. Pour avoir un bon accord avec l'expérience une taille d'amas inférieure à 1000 atomes est indispensable pour garder une valeur de rayon spectrale inférieure à 1, de plus un ordre de diffusion au minimum égale à 4 est indispensable. Après le test de différents potentiels d'échange et de corrélation, il est apparu que le potentiel complexe de Hedin –Lundqvist était le plus approprié pour décrire l'atténuation inélastique de la fonction d'onde électronique. Enfin le filtrage des chemins de diffusion s'est révélé assez peu sensible à cause du fort pouvoir de diffusion vers l'avant du Lanthane.

Nous avons donc mise en évidence que non seulement la série de diffusion multiple peut diverger à basse énergie [34], mais également à haute énergie dans le cas de gros amas contenant des atomes de numéro atomique très élevé (dans le cas de LaAlO_3 , il va y avoir divergence à 955 eV pour des amas au-delà de 1100 atomes). C'est la première fois qu'une telle divergence est mise en évidence.

Références du Chapitre V

- [1] García de Abajo F J, Van Hove M A and Fadley C S 2001 Multiple scattering of electrons in solids and molecules: A cluster-model approach *Phys. Rev. B* **63**
- [2] The Halle-PED code is a fortran -based program developed in the former Quantum Theory Group of A Chassé and P. Rennert at the University of Halle (Germany)
- [3] Sébilleau D, Natoli C, Gavaza G M, Zhao H, Da Pieve F and Hatada K 2011 MsSpec-1.0: A multiple scattering package for electron spectroscopies in material science *Comput. Phys. Commun.* **182** 2567–79
- [4] Kono S, Goldberg S M, Hall N F T and Fadley C S 1980 Chemisorption geometry of c (2x2) oxygen on Cu (001) from angle-resolved core-level x-ray photoemission *Phys. Rev. B* **22** 6085
- [5] Joachain C J 1975 Quantum collision theory
- [6] Lee P A and Pendry J B 1975 Theory of the extended x-ray absorption fine structure *Phys. Rev. B* **11** 2795
- [7] Sagurton M, Bullock E L and Fadley C S 1984 Derivation of surface structures from Fourier transforms of photoelectron diffraction data *Phys. Rev. B* **30** 7332–5
- [8] Lee P A 1976 Possibility of adsorbate position determination using final-state interference effects *Phys. Rev. B* **13** 5261
- [9] Fujikawa T 1982 ARXPS and SEXAFS in short-range order theory: application to K-edge of O adsorbed on Al surfaces *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **26** 79–97
- [10] Parry D E 1989 The role of core orbital angular momentum in the calculation of X-ray photoelectron diffraction intensities *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49** 23–30
- [11] Friedman D J and Fadley C S 1990 Final-state effects in photoelectron diffraction *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51** 689–700
- [12] Rehr J J, Albers R C, Natoli C R and Stern E A 1986 New high-energy approximation for x-ray-absorption near-edge structure *Phys. Rev. B* **34** 4350–3
- [13] Fadley C S 1984 Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy *Prog. Surf. Sci.* **16** 275–388
- [14] Kono S, Higashiyama K and Sagawa T 1986 X-ray photoelectron diffraction study of the atomic geometry of the Si(111)3x3-Ag surface *Surf. Sci.* **165** 21–36
- [15] Osterwalder J, Stewart E A, Cyr D, Fadley C S, Mustre de Leon J and Rehr J J 1987 X-ray photoelectron diffraction at high angular resolution *Phys. Rev. B* **35** 9859–62
- [16] Bullock E L, Herman G S, Yamada M, Friedman D J and Fadley C S 1990 Structure of ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° Ag on Si(111) *Phys. Rev. B* **41** 1703–6

- [17] Jaouen T 2012 *Isolant dans la limite ultra-mince: propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO* PhD thesis (Université Rennes 1)
- [18] Beni G and Platzman P M 1976 Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine-structure spectra *Phys. Rev. B* **14** 1514
- [19] Fujikawa T 1981 Theory of Photoionization Cross Sections by Dynamical Theory in the X-Ray Region *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** 1321–9
- [20] Sagurton M, Bullock E L, Saiki R, Kaduwela A, Brundle C R, Fadley C S and Rehr J J 1986 Spherical-wave effects in photoelectron diffraction *Phys. Rev. B* **33** 2207–13
- [21] Tong S Y, Poon H C and Snider D R 1985 Importance of multiple forward scattering in medium-and high-energy electron emission and/or diffraction spectroscopies *Phys. Rev. B* **32** 2096
- [22] Daimon H, Ito H, Shin S and Murata Y 1984 Photoelectron Diffraction from Ni(001)c(2 × 2)-S(2p) *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** 3488–97
- [23] Barton J J and Shirley D A 1985 Curved-wave-front corrections for photoelectron scattering *Phys. Rev. B* **32** 1892
- [24] Barton J J and Shirley D A 1985 Small-atom approximations for photoelectron scattering in the intermediate-energy range *Phys. Rev. B* **32** 1906
- [25] Egelhoff W F 1987 Role of multiple scattering in x-ray photoelectron spectroscopy and Auger-electron diffraction in crystals *Phys. Rev. Lett.* **59** 559–62
- [26] Xu M-L, Barton J J and Van Hove M A 1989 Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects *Phys. Rev. B* **39** 8275
- [27] Herman G S and Fadley C S 1991 Inelastic photoelectron diffraction *Phys. Rev. B* **43** 6792
- [28] Chambers S A and Loeb V A 1990 Elastic strain at pseudomorphic semiconductor heterojunctions studied by x-ray photoelectron diffraction: Ge/Si (001) and Si/Ge (001) *Phys. Rev. B* **42** 5109
- [29] Sébilleau D, Gunnella R, Wu Z-Y, Matteo S D and Natoli C R 2006 Multiple-scattering approach with complex potential in the interpretation of electron and photon spectroscopies *J. Phys. Condens. Matter* **18** R175–230
- [30] D. Agliz 1997 *Développement de la méthode de diffraction de photoélectrons et application à l'étude de surfaces et interfaces* (Maroc: Faculté des Sciences d'Agadir)
- [31] Korringa J 1947 On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal *Physica* **13** 392–400
- [32] Kohn W and Rostoker N 1954 Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium *Phys. Rev.* **94** 1111
- [33] Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloë F 1977 *Mécanique quantique*

- [34] Sébilleau D and Natoli C R 2009 Some insight into the convergence of the multiple scattering series expansion *J. Phys. Conf. Ser.* **190** 012002
- [35] Natoli C R and Benfatto M 1986 a unifying scheme of interpretation of x-ray absorption spectra based on the multiple scattering theory *J. Phys. Colloq.* **47** C8–11 – C8–23
- [36] Hedin L and Lundqvist S 1970 Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids *Solid State Physics* vol 23, ed D T and H E Frederick Seitz (Academic Press) pp 1–181
- [37] Hedin L and Lundqvist B I 1971 Explicit local exchange-correlation potentials *J. Phys. C Solid State Phys.* **4** 2064
- [38] Didier Sébilleau 2013 *A multiple scattering package for spectroscopies using electrons to probe materials* (Institut de physique de Rennes): www.ipr.univ-rennes1.fr/EN/MsSpec

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, réalisé dans le cadre d'une cotutelle entre le Laboratoire des Matériaux et Valorisation des Ressources de la FST de Tanger et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (France), nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de nanostructures de Fer déposées sur des substrats de LAO. Le volet expérimental de cette thèse a été réalisé à l'IS2M tandis que la partie simulation a été réalisée à Tanger en étroite collaboration avec l'équipe de Didier Sébilleau de l'Institut de Physique de Rennes.

Avant d'entamer l'étude proprement dite de la croissance de Fe sur LAO, nous avons dans un premier temps, effectué une caractérisation chimique par XPS, et structurale par RHEED, LEED et XPD des substrats massifs de LAO(001) et LAO(111).

Dans le cas de LAO(001), une caractérisation complète par XPD a été réalisée et où un bon accord a été observé entre les diagrammes XPD simulés par le code de calcul MsSpec, dans le cadre de la diffusion multiple, et ceux obtenus expérimentalement.

Etant donné que dans le cas du LAO, les énergies cinétiques des photoélectrons étudiés sont supérieures à 900 eV, les structurations XPD sont gouvernées essentiellement par le phénomène de diffusion vers l'avant. Par ailleurs, les calculs de simulation par MsSpec ont montré que les pics XPD dépendent essentiellement de la distance émetteur/diffuseur et de la nature chimique de l'atome diffuseur. Ainsi une comparaison des facteurs de diffusions des atomes de La, d'Al et de l'O déterminés par MsSpec montre que celui des atomes de La est 3 fois supérieur à celui de Al et 4,5 fois plus grand que celui de l'O. Ce qui conduit à des diagrammes XPD mieux structurés et des pics de diffusion vers l'avant plus marqués chaque fois que le plan sondé contient des atomes de La.

Pour ce qui est du substrat LAO(111), qui reste à ce jour très peu étudié en terme de physique de surface, un procédé de nettoyage consistant en un rinçage ex-situ suivi d'un recuit in-situ pendant 1 heure à 900°C, était suffisant pour obtenir une surface propre caractérisée par une reconstruction LAO(111)-($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°. Cette dernière a été identifiée par RHEED et LEED. Nous avons par la suite réalisé une étude complète, par l'ensemble de nos techniques d'analyses, de la croissance de Fe sur des substrats massifs de LaAlO₃(001) reconstruits c(2x2). S'en est suivi une étude plus partielle de la croissance de Fe sur des substrats massifs de LaAlO₃(111) reconstruits ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30.

Les analyses RHEED ont montré que sur les deux faces (001) et (111) du LAO, le dépôt de Fe à température ambiante est homogène (2D) et amorphe. Elles ont aussi mis en évidence une étroite fenêtre thermodynamique autour de $500 \pm 50^\circ\text{C}$ permettant d'assurer une croissance en

épitaxie de nanostructures de Fe. A cette température, le mode de croissance du Fe est de type Volmer-Weber, caractérisé par la formation immédiate d'îlots dès les premiers instants du dépôt en accord avec une énergie de surface plus faible que celle de LAO.

Dans le cas de la face (001) de LAO, la relation d'épitaxie entre Fe et LAO a été déterminée par des analyses in-situ par RHEED et XPD et confirmée par des analyses ex-situ en HRTEM. En effet, le Fe adopte sa propre structure bcc (cubique centré) avec une relation d'épitaxie typique dans laquelle les plans (001) de Fer et (001) de LAO sont parallèles mais où la maille de Fe est tournée de 45° par rapport à la maille de LAO(001) autour de l'axe vertical de croissance [001]. Cette rotation permet de réduire le désaccord de paramètre de maille de 24% dans le cas d'une croissance cube sur cube à 7%. Contrairement aux semi-conducteurs où les îlots sont complètement relaxés, les analyses RHEED, XPD et HRTEM ont montré que les îlots de Fe sont fortement contraints dans les premiers stades de croissance et se relaxent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur de Fe. En effet, la mesure de la contrainte résiduelle dans les îlots de Fe en fonction de l'épaisseur du dépôt de Fe a montré des valeurs allant de -5% dans le cas de 1 MC à un dépôt presque relaxé pour 20 MC de Fe. Il semblerait que cette relaxation élastique des îlots de Fe est favorisée par la présence de liaisons Fe-O, à fortes distorsion, à l'interface.

Par ailleurs, sur les deux faces, les analyses chimiques par XPS ont exclu toute formation d'alliage à l'interface. En effet, la conservation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des pics XPS (dépôt et substrat) a montré qu'il n'y a aucune modification de l'environnement chimique et que l'on assiste à une nucléation d'îlots de Fer pur.

Pour la face (111) de LAO, l'analyse en HRTEM a montré que le Fer adopte également sa structure (bcc) avec cette fois une désorientation de la maille puisque les plans (010) du Fer sont tournés de 34° par rapport aux plans (111) du LAO.

Parallèlement aux travaux expérimentaux effectués à l'IS2M, tout un travail de développement du code de calcul MsSpec a été entrepris afin de tenir compte des atomes à fort pouvoir diffuseur (comme les atomes de La dans le LAO). En effet, nous avons procédé à un certain nombre de tests et d'approximations afin de d'optimiser la convergence des calculs XPD. Nous avons ainsi pu montrer que pour avoir un bon accord avec l'expérience une taille d'amas inférieur à 1000 atomes est indispensable pour garder une valeur de rayon spectral inférieure à 1 assurant la convergence des calculs XPD. De plus, un ordre de diffusion au minimum égale à 4 s'est révélé indispensable. Le test de différents potentiels d'échange et de corrélation, a montré que le potentiel complexe de Hedin –Lundqvist était le plus approprié pour décrire l'atténuation inélastique de la fonction d'onde électronique. Nous avons aussi

montré que le filtrage des chemins de diffusion a peu d'effet sur les résultats des calculs de simulations à cause du fort pouvoir de diffusion vers l'avant du Lanthane.

Nous avons donc ainsi mis en évidence, pour la première fois, que non seulement la série de diffusion multiple peut diverger à basse énergie, mais également à haute énergie dans le cas de gros amas contenant des atomes de numéro atomique très élevé.

Comme perspectives à ce travail, nous comptons :

- Approfondir les résultats obtenus sur la croissance de Fe sur la face (111) de LAO. A savoir, la détermination de la relation d'épitaxie par XPD et RHEED et celle de la contrainte dans les dépôts de Fe.
- Etudier l'influence de l'organisation spatiale des îlots cristallins de Fe sur les propriétés magnétiques.
- Utiliser le code MsSpec pour la simulation des clichés RHEED et LEED des substrats de LAO(001) et LAO(111).

Résumé

Les mémoires flash non volatiles - utilisées dans les ordinateurs, les téléphones portables ou les clés USB - peuvent être constituées de nanostructures semiconductrices (SC) ou métalliques insérées dans une matrice isolante. Elles nécessitent l'élaboration d'hétérostructures de type "oxyde/métal/oxyde/SC" et la maîtrise de chaque interface. Dans ce cadre, nous avons étudié les premiers stades de la croissance de nanostructures de Fer élaborées par épitaxie par jet moléculaire (EJM) sur les substrats d'oxyde (*high-k*) cristallins $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(111)$. Les propriétés chimiques et structurales ont été déterminées, *in-situ*, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), diffraction de photoélectrons X (XPD) et diffraction d'électrons (RHEED et LEED) puis *ex-situ* par microscopie électronique en transmission (TEM). Une étude par simulation des profils XPD, basée sur la théorie de la diffusion multiple, a été menée à l'aide du programme de calcul MsSpec.

L'étude de la croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(001)$ à différentes températures de substrat a montré l'existence d'une fenêtre étroite de température, autour de 500 °C, où la croissance de Fe est épitaxiale et de type Volmer-Weber (îlots 3D). Les analyses RHEED, XPD et TEM ont mis en évidence une unique relation d'épitaxie, où la maille élémentaire de Fe est tournée de 45° par rapport à celle du substrat. Les résultats XPS ont montré un environnement chimique unique des atomes de Fer (forme atomique), traduisant l'absence de toute interdiffusion à l'interface Fe/ $\text{LaAlO}_3(001)$. L'étude de la croissance de Fe sur $\text{LaAlO}_3(111)$ a également mis en évidence un mode de croissance Volmer-Weber et une interface abrupte.

Par ailleurs, tout un travail de développement à l'intérieur du code MsSpec a été nécessaire afin de surmonter des problèmes de convergence des calculs de diffusion multiple rencontrés dans le cas d'atomes lourds ayant des énergies cinétiques élevées (atomes de La dans LaAlO_3). À cette fin, trois hypothèses ont été formulées:

- 1- Une prise en compte insuffisante des processus inélastiques ;
- 2- Trop de chemins de faible intensité sont négligés ;
- 3- Divergence de la série de diffusion multiple utilisée pour calculer la section efficace.

Les calculs ont montré que les deux premières hypothèses n'ont pas d'influence sur la convergence dans le cas présent. En revanche, la troisième hypothèse a été validée. En effet, on a montré que du fait du fort pouvoir diffuseur des atomes de La, le développement en série de diffusion multiple pouvait diverger (rayon spectral, *i.e.* la plus grande des valeurs propres en module de la matrice de diffusion, > 1) pour des grandes tailles d'amas de LaAlO_3 , alors qu'il converge pour des amas de Si et de MgO de taille similaire (les deux systèmes utilisés en comparaison). Par ailleurs, au-delà de quelques centaines d'atomes, le rayon spectral de LaAlO_3 , même inférieur à 1, reste important ce qui rend la convergence très lente.

Abstract

Non-volatile flash memories embedding nanocrystals (NC) are promising devices for use in computers, mobiles phones or USB keys. The insertion of semiconducting (SC) or metal NC in an insulating matrix requires the elaboration of complex "oxide/metal/oxide/SC" heterostructures and the control of the associated successive growth steps. In this context, we have studied the first growth stades of Fe nanostructures elaborated by Molecular Beam Epitaxy (MBE) on the of crystalline oxides (*high-k*) substrates of $\text{LaAlO}_3(001)$ and $\text{LaAlO}_3(111)$. Chemical and structural properties were investigated *in-situ*, by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray photoelectron diffraction (XPD) and electron diffraction (RHEED and LEED), and *ex-situ* by transmission electron spectroscopy (TEM). A simulation study of XPD profiles, based on the theory of multiple scattering, was conducted using the MsSpec calculation program.

The study of the growth of Fe on $\text{LaAlO}_3(001)$ at different substrate temperatures showed the existence of a narrow temperature window, around 500 °C, where Fe has epitaxial growth with Volmer-Weber type (3D islands). The RHEED, XPD and TEM analysis showed a single epitaxial relationship, where the Fe unit cell is rotated by 45° compared to the substrate one. The XPS results showed a unique chemical environment of Fe atoms (atomic form), reflecting the absence of inter-diffusion in the Fe/ $\text{LaAlO}_3(001)$ interface. The study of the Fe grown on $\text{LaAlO}_3(111)$ also showed a Volmer-Weber growth mode and an abrupt interface.

Moreover, further development work within the MsSpec code was needed to overcome the issue of multiple scattering calculations convergence usually encountered in the case of heavy atoms with high kinetic energies (La atoms in the LaAlO_3). In this regard, three hypotheses were formulated:

- 1- Insufficient consideration of the inelastic processes ;
- 2- Unduly low intensity paths are neglected ;
- 3- Divergence of multiple scattering series used to calculate the cross section.

The calculations allowed us to rule out the first two hypothesis, since no influence on convergence was found in this case. However, the third hypothesis was validated. Indeed, it was shown that due to the high diffusing power of the La atoms, the multiple scattering series expansion could diverge (spectral radius, *i.e.* the largest eigenvalue modulus of the scattering matrix, > 1) for large sizes of LaAlO_3 clusters. Whereas, it converges to the clusters of Si and MgO of similar size (both systems used in comparison). Furthermore, even less than 1, spectral radius of LaAlO_3 remains important beyond few hundred atoms, thus rendering the convergence very slow.